F1103

REFERÁLVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

R

TOME 12
N° 1
Janvier 1967

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. **12**, 1–102 (1967), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Pr G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE
23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Tome 12, N° 1 Janvier 1967

Page

RALUCA RIPAN et GHEORGHE POP, L'acide ascorbique comme agent réducteur. I. Étude de la réaction entre l'acide ascorbique et l'acide azotique . . 3– 5

RALUCA RIPAN et GHEORGHE POP, L'acide ascorbique comme agent réducteur. II. Cinétique de la réduction des ions de palladium avec de l'acide ascorbique, en présence du chlorure de potassium et de l'acide azotique . . 7– 12

RALUCA RIPAN et GHEORGHE POP, L'acide ascorbique comme agent réducteur. III. La séparation de l'or et du palladium d'avec le platine, en utilisant l'acide ascorbique comme agent réducteur . . . . 13– 16 ✓

RALUCA RIPAN et VIOREL SĂCELEAN, Dosage gravimétrique de l'uranium avec l'acide *m*-aminobenzoïque et 1,10-phénanthroline. Dosage volumétrique indirect par titrage de l'amino-acide du complexe avec azotite de sodium . . . . 17– 20 ✓

P. SPACU, CONSTANŢA GHEORGHIU and LUCIA ANTONESCU, Coordination compounds of Cu(II) with morpholinebiguanide. II 21– 29

C. DRĂGULESCU, P. TRIBUNESCU und I. MENESSY, Hydrolyse von Berylliumoxalaten 31– 36

C. DRĂGULESCU und R. POMOJE, Untersuchungen über die Extraktion des Eisens aus salzsauren Lösungen mit Butylazetat. II. . . . . 37– 49 ✓

CRISTOFOR SIMIONESCU und SPIRIDON OPREA, Die Kinetik der Peroxydation von Schilfzellstoff mit Anwendungen auf den Pfropfungsvorgang . . 51– 62

AURORA GRIGOROVICI, T. NĂŞCUŢIU, O. CONSTANTINESCU and MARIA CONSTANTINESCU, Behaviour of inorganic ions on ion exchangers and on chromatographic paper, in organic solvent-acid media. I. Zinc, cadmium, mercury 63– 73

E. SEGAL et MIHAELA TEODORESCU, L'étude des propriétés de chimisorption et photosorption des couches minces semi-conductrices. Le système oxygène-oxyde de zinc. 75– 81

P. BALTĂ, Le rôle du TiO_2 et du ZnO dans les verres semi-conducteurs à base de V_2O_5 . . . . 83– 89 ✓

M. DINESCU, V. MIHĂILĂ et A. B. SUSAN, Méthode et appareillage pour la synthèse de l'iodobenzène-^{131}I 91– 94

P. I. BEBEŞEL et C. N. ŢURCANU, L'état chimique des atomes ^{32}P résultés de la réaction nucléaire ^{32}S (n, p)^{32}P dans le soufre élémentaire. II. L'extraction du radiophosphore sous forme de $^{32}POCl_3$ . . . . 95 –101

Rev. Roumaine Chim.

12, 1–102 (1967), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie. 12, 3–5 (1967)

L'ACIDE ASCORBIQUE COMME AGENT RÉDUCTEUR. I

ÉTUDE DE LA RÉACTION ENTRE L'ACIDE ASCORBIQUE ET L'ACIDE AZOTIQUE

RALUCA RIPAN et GHEORGHE POP

Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, str. Donath, 59–65

Reçu le 9 août 1966

On a étudié l'action oxydante de l'acide azotique sur l'acide ascorbique, en établissant le domaine dans lequel l'acide azotique n'oxyde pas l'acide ascorbique (0,001 – 5,1 M d'acide azotique pour une concentration d'acide ascorbique de 0,14 mole/l).

Dans la littérature de spécialité on décrit des travaux concernant le comportement de l'acide ascorbique en présence de l'azotate et de l'azotite de sodium. [1,2] On ne connaît de données relatives à l'étude cinétique qu'en ce qui concerne la réduction de l'acide azoteux par l'acide ascorbique. [3–5] Des études analogues ont été effectuées sur l'oxydation du glucose et de la cellulose par l'acide azotique, l'acide azoteux et un mélange d'acide azotique + acide azoteux.[6]

Dans le présent travail, on a eu pour but d'étudier si l'action oxydante des acides azotique et azoteux sur l'acide ascorbique est semblable à celle des acides azotique et azoteux sur le glucose et sur la cellulose.[6]

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Matériel nécessaire

a. Solution d'acide ascorbique 0,05 g/ml, obtenue en dissolvant de l'acide ascorbique chimique pur dans de l'eau bidistillée, saturée de bioxyde de carbone.

b. Solution standard d'acide ascorbique 0,002 g/ml, fraîchement préparée par dilution de la solution *a.*

---

[1] J. W. Lugg, *Med. J. Malaya,* **6,** 87 (1951).

[2] J. W. Lugg, *Med. J. Malaya,* **5,** 144 (1950).

[3] H. Dahn et L. Loewe, *Chimia,* **12,** 363 (1958).

[4] C. A. Bunton, H. Dahn et L. Loewe, *Nature,* **183,** 165 (1959).

[5] H. Dahn, L. Loewe, E. Lüseher et R. Menase, *Helv. Chim. Acta,* **43,** 287 (1960).

[6] W. W. Pigman, B. L. Browning, W. H. McPherson, C. R. Calkins et R. L. Leaf, *J. Amer. Chem. Soc.,* **71,** 2204 (1949).

c. Acide azotique de différentes concentrations molaires (10,8 ; 10,2 ; 10), obtenu par la dilution de l'acide azotique concentré ($d = 1,40$).

d. Solution d'azotite de sodium 0,05 g/ml, obtenue par la dissolution de l'azotite de sodium dans de l'eau bidistillée, saturée de bioxyde de carbone.

e. Solution standard contenant des ions de Au^{3+}, de concentration 0,000288 g/ml, obtenue par la dissolution de l'or métallique dans de l'eau régale, séchée et reprise plusieurs fois par de l'acide azotique concentré (dans un bain d'eau). On ajoute une telle quantité d'acide azotique concentré, qu'après l'avoir complétée avec de l'eau dans un ballon jaugé, a concentration de l'acide azotique soit de 4 % (en volume).

Manière d'effectuer les mesures

Pour mesurer la vitesse de réaction entre l'acide ascorbique et l'acide azotique, on a étudié seulement la diminution de la concentration de l'acide ascorbique. Dans ce sens, on a ajouté 5 ml de solution d'acide ascorbique (*a*) dans une cellule thermostatée. Au bout de dix minutes environ, on a ajouté à la solution d'acide ascorbique de la cellule thermostatée 5 ml de solution d'acide azotique (*c*), qui a été préalablement conservée à la même température. Après un certain temps le contenu de la cellule thermostatée est passé dans un ballon jaugé de 500 ml, contenant environ 400 ml d'eau. On complète le ballon jaugé avec de l'eau, jusqu'au signe. De cette manière la réaction entre l'acide ascorbique et l'acide azotique peut être arrêtée par la diminution de la concentration de l'acide azotique.

On ajoute, goutte à goutte, 2,5 ml de la solution du ballon jaugé de 500 ml à un volume de 50 ml de la solution qui contient 0,00144 g d'or (5 ml solution (*e*)). L'excès d'or est titré par la méthode potentiométrique avec de l'acide ascorbique.[7]

De cette manière, après un certain temps, on détermine la quantité d'acide ascorbique, resté dans la solution, non oxydé par l'acide azotique.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

A la suite des expériences effectuées, on est arrivé à la conclusion que la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique par l'acide azotique est caractérisée par une période d'induction (fig. 1).

La période d'induction croît par l'augmentation de la concentration de l'acide ascorbique et décroît par l'augmentation de l'acide azotique. De même, la période d'induction croît par l'augmentation de la vitesse d'agitation et décroît par l'augmentation de la température. Les concentrations minimales nécessaires d'acide ascorbique et d'acide azotique, pour que la réaction ait lieu à partir du moment où les deux solutions sont mélangées, sont de 0,14 moles pour l'acide ascorbique et 5,4 moles pour l'acide azotique (fig. 1, courbe 1), dans des conditions d'agitation moyenne et à une température de 25°.

Pour préparer un mélange d'acide ascorbique et d'acide azotique dans lequel la réaction n'ait lieu qu'après un temps déterminé, la concentration de l'acide ascorbique doit être plus grande que 0,14 molaire, ou la concentration de l'acide azotique plus petite que 5,4 molaire, dans des conditions d'agitation moyenne et à une température de 25° (fig. 1, courbe 2, 3).

---

[7] L. Erdey et G. Rády, *Talanta*, **1**, 159 (1958).

Nos données expérimentales (fig. 2) démontrent que l'azotite de sodium ne catalyse pas la réaction entre l'acide ascorbique et l'acide azotique. Cependant, dans la littérature de spécialité,[6] on décrit l'action catalytique de l'azotite de sodium sur la réaction d'oxydation du glucose et de la cellulose par l'acide azotique. Par contre, l'azotite de sodium peut être réduit par l'acide ascorbique en présence de l'acide azotique 4 M (fig. 2), rendant possible la détermination de l'acide azoteux en présence de l'acide azotique.

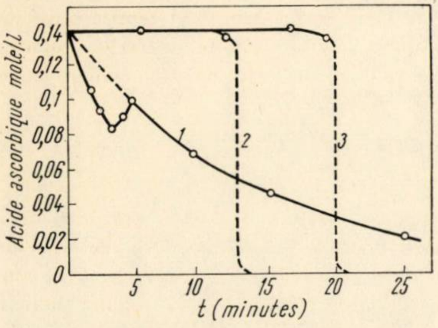


Fig. 1. — Dépendance de la période d'induction de la concentration d'acide azotique :

1, solution d'acide ascorbique 0,14 mole/l + solution d'acide azotique 5,4 M ; *2*, solution d'acide ascorbique 0,14 mole/l + solution d'acide azotique 5,1 M ; *3*, solution d'acide ascorbique 0,14mole/l + solution d'acide azotique 5 M.

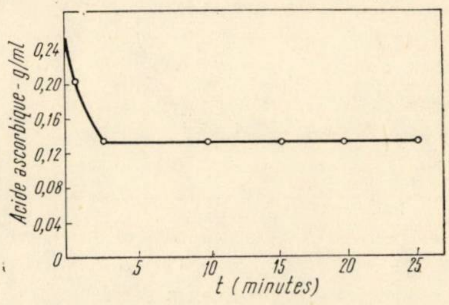


Fig. 2. — La réduction de l'azotite de sodium par l'acide ascorbique, en présence de l'acide azotique 4 M :

1, solution d'acide ascorbique 0,024 g/ml ; *2*, solution d'azotite de sodium 0,005g/ml.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 3–5 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 7–12 (1967)

L'ACIDE ASCORBIQUE COMME AGENT RÉDUCTEUR. II

CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION DES IONS DE PALLADIUM AVEC DE L'ACIDE ASCORBIQUE, EN PRÉSENCE DU CHLORURE DE POTASSIUM ET DE L'ACIDE AZOTIQUE

RALUCA RIPAN et GHEORGHE POP

Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, str. Donath, 59–65

Reçu le 9 août 1966

On a étudié l'influence de la concentration de l'acide azotique et du chlorure de potassium sur la vitesse de réduction des ions de palladium (II) avec de l'acide ascorbique. Il a été prouvé que la vitesse de réduction des ions de palladium par l'acide ascorbique est inversement proportionnelle au produit de la concentration des ions d'hydrogène (acide azotique) et du carré de la concentration des ions de chlore (chlorure de potassium). On a établi deux équations générales, à l'aide desquelles on peut calculer la vitesse de réaction (V) et la durée de la période d'induction (T), qui caractérisent cette réaction.

$$V = 6{,}7 \,.\, 10^{-4} \frac{[\mathrm{Pd}^{2+}]\,[\mathrm{C_6H_8O_6}]}{[\mathrm{H}^{+}]\,[\mathrm{Cl}^{-}]^2}$$

V = vitesse de réaction moles/seconde

$$T = 4 \,.\, 10^{6} \frac{[\mathrm{H}^{+}]\,[\mathrm{Cl}^{-}]^2}{[\mathrm{Pd}^{2+}]\,[\mathrm{C_6H_8O_4}]\,(t^\circ\mathrm{C})_6}$$

T = durée de la période d'induction (seconde).

Certains auteurs [1,2] ont étudié la réduction des ions de palladium avec l'acide ascorbique, dans un milieu faiblement acide (pH = 2–3) et en l'absence des agents complexants et ils ont montré que la vitesse de réduction des ions de palladium par l'acide ascorbique est proportionnelle au produit de la concentration des réactifs.

$$V = k\,[\mathrm{Pd}^{2+}]\,[\mathrm{C_6H_8O_6}]. \tag{1}$$

Dans nos travaux antérieurs [3,4] nous avons démontré que l'acide azotique n'a pas d'action oxydante sur l'acide ascorbique, sauf dans le

---

[1] Z. B. Maksimović et M. V. Susić, *Bull. Inst. Nucl. Sci. «Boris Kidrich»*, Belgrade, **6**, 137 (1956).

[2] M. V. Susić et Z. B. Maksimović, *Bull. Inst. Nucl. Sci. « Boris Kidrich »*, Belgrade, **6**, 131 (1956).

[3] R. Ripan et Gh. Pop, *Rev. chim. (București)*, **14**, 413 (1963).

[4] R. Ripan et Gh. Pop, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 3(1967).

cas où la concentration de l'acide azotique est plus grande que 5 M, pour une concentration de l'acide ascorbique de 0,14 M. On a prouvé de cette manière qu'il est possible d'utiliser l'acide ascorbique comme agent réducteur en milieu d'acide azotique. Dans le domaine où l'acide azotique n'a pas d'action oxydante sur l'acide ascorbique, on a réduit les ions d'or (III) en or métallique avec l'acide ascorbique et on a réussi à séparer l'or du sélénium et du tellure.

Dans le présent travail nous avons repris l'étude, systématiquement, en recherchant l'influence de la concentration de l'acide azotique et du chlorure de potassium sur la vitesse de réduction des ions de palladium avec de l'acide ascorbique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Matériel nécessaire

a. Solution d'azotate de palladium 0,1 M.

b. On prépare une série de solutions dans un volume de 50 ml, chaque solution contenant 0,002 ion gr/l de Pd^{2+} et différentes concentrations molaires d'acide azotique et de chlorure de potassium.

c. Solution d'acide ascorbique 0,1 M.

d. 50 ml de solution 0,004 M d'acide ascorbique, obtenu par dilution de la solution (*c*).

Manière d'effectuer les mesures

Pour mesurer la vitesse de réduction des ions de palladium avec de l'acide ascorbique, en présence de l'acide azotique et du chlorure de potassium, on a poursuivi seulement la diminution de la concentration des ions de palladium. Dans ce sens les solutions (*b*) et (*d*) sont gardées en thermostat à la température de 25° pendant 20 minutes. La solution (*b*) est agitée avec un agitateur électromagnétique ayant une rotation de 810 tours/min. 20 minutes, après on ajoute la solution (*d*) à la solution (*b*) et on continue d'agiter. Au bout d'un certain temps on verse, goutte à goutte, 5 ml du mélange des solutions (*b*) et (*d*) dans un ballon jaugé de 25 ml, qui contient : 2,5 ml d'ammoniaque concentré, 5 ml de chlorure d'ammonium 5 M, 2 ml de gélatine 0,5 %. On ajoute ensuite 2 ml d'acide ascorbique 5 %, on complète jusqu'au signe et environ une demi-heure après, on polarographie à partir du potentiel (—0,6) — (—1,2), par rapport à l'électrode de calomel, déterminant la concentration des ions de palladium qui sont restés non réduits dans la solution avec acide ascorbique.

Dans le milieu de 1 M ammoniaque, 1 M chlorure d'ammonium, la réduction des ions de palladium par l'acide ascorbique a lieu à une vitesse très petite, qui, pratiquement, peut être négligée.

La vitesse de réaction (*V*), exprimée en moles/seconde, est mesurée par la méthode des tangentes, au point où la concentration des ions de palladium est arrivée à la moitié de la concentration initiale.

La durée de la période d'induction (*T*), exprimée en secondes, est mesurée à partir du moment où les solutions (*b*) et (*d*) sont mélangées, jusqu'à ce que la concentration des ions de palladium soit arrivée à la moitié de la concentration initiale.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Influence de la concentration des ions d'hydrogène (HNO_3) sur la vitesse de réduction des ions de palladium avec de l'acide ascorbique.

Aux concentrations initiales 0,001 ions g/l Pd^{2+}, 0,002 M d'acide ascorbique, une température de 25° et différentes concentrations dans l'acide azotique (0,016 ; 0,032 ; 0,064 ; 0,128 M), les ions de palladium sont réduits par l'acide ascorbique, en présence du chlorure de potassium 0,1 M.

De la figure 1, il ressort que par l'augmentation de l'acidité on diminue la vitesse de réduction des ions de palladium par l'acide ascorbique, tandis que la durée de la période d'induction (T) croît.

En représentant graphiquement la vitesse de réduction V en moles/seconde, par rapport à $\frac{1}{[H^+]}$ et la durée de la période d'induction (T) par rapport à $[H^+]$, on obtient dans les deux cas une ligne droite (fig. 2, 3).

En examinant les figures 2 et 3, on peut déduire que la vitesse de réduction des ions de palladium par l'acide ascorbique est inversement proportionnelle, tandis que la durée de la période d'induction (T) est directement proportionnelle à la concentration des ions d'hydrogène.

Influence de la concentration des ions de chlore (KCl) sur la vitesse de réduction des ions de palladium par l'acide ascorbique

Aux concentrations initiales 0,001 ions g/l Pd^{2+}, 0,002 M d'acide ascorbique, à une température de 25° et aux différentes concentrations en chlorure de potassium (0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,25 M), les ions de palladium sont réduits par l'acide ascorbique en présence de l'acide azotique 0,016 M. Les résultats sont indiqués sur la figure 4.

En représentant graphiquement la vitesse de réduction (V) par rapport à $\frac{1}{[Cl^-]^2}$ et la durée de la période d'induction (T) par rapport à $[Cl^-]^2$ (fig. 5, 6), on peut observer que la vitesse de réduction des ions, de palladium par l'acide ascorbique, en présence du chlorure de potassium est inversement proportionnelle au carré de la concentration des ions de chlore, tandis que la durée de la période d'induction est directement proportionnelle au carré de la concentration des ions de chlore.

En examinant la relation (1) et les données présentées sur les figures 2 et 5, il ressort que la vitesse de réduction des ions de palladium par l'acide ascorbique est d'une part, directement proportionnelle au produit de la concentration des réactifs, et d'autre part, inversement proportionnelle au produit de la concentration des ions d'hydrogène avec le carré de la concentration des ions de chlore.

Par un raisonnement semblable (si on interprète la relation (1) et les données des figures 3 et 6), on peut conclure que la période d'induction (T) est directement proportionnelle au produit de la concentration des ions d'hydrogène avec le carré de la concentration des ions de chlore et inversement proportionnelle au produit de la concentration des réactifs (acide ascorbique, ions de palladium).

Tout ce que nous venons d'exposer peut s'exprimer à l'aide de deux équations générales :

$$V = K_1 \frac{[Pd^{2+}][C_6H_8O_6]}{[H^+][Cl^-]^2} \qquad (2)$$

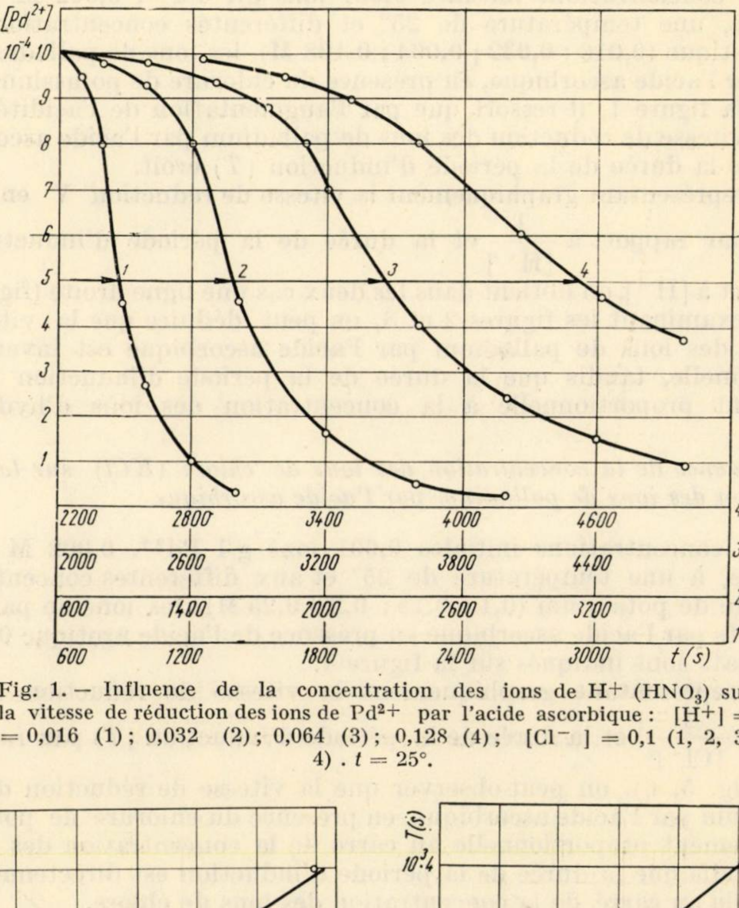
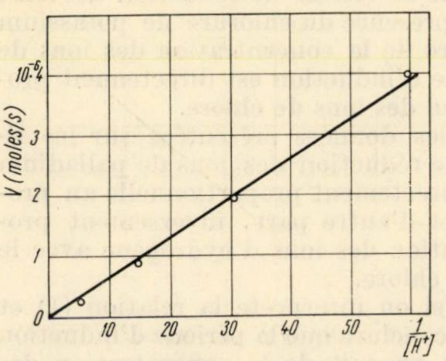


Fig. 1. — Influence de la concentration des ions de H^+ (HNO_3) sur la vitesse de réduction des ions de Pd^{2+} par l'acide ascorbique : $[H^+]$ = 0,016 (1) ; 0,032 (2) ; 0,064 (3) ; 0,128 (4) ; $[Cl^-]$ = 0,1 (1, 2, 3, 4) . $t = 25°$.



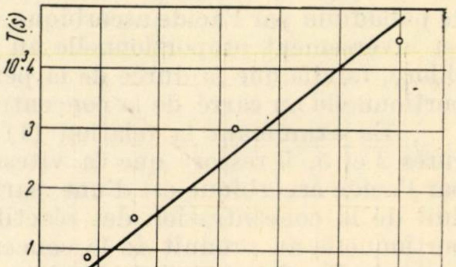


Fig. 2. — Dépendance de la vitesse de réduction des ions de Pd^{2+} par l'acide ascorbique, en fonction inverse de la concentration des ions d'hydrogène.

Fig. 3. — Dépendance de la période d'induction (T) de la concentration des ions d'hydrogène.

$$T = K_2 \frac{[\mathrm{H}^+]\,[\mathrm{Cl}^-]^2}{[\mathrm{Pd}^{2+}]\,[\mathrm{C_6H_8O_6}]} \tag{3}$$

K_1 et K_2 dépendent de la température.

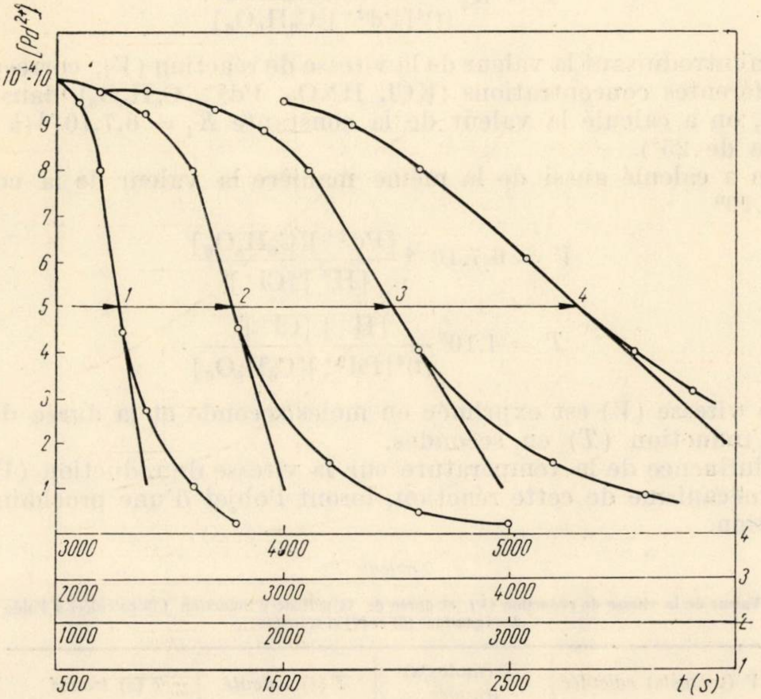


Fig. 4. — Influence de la concentration des ions de chlore sur la vitesse de réduction des ions de palladium par l'acide ascorbique : $[\mathrm{Cl}^-] = 0{,}1$ (1) ; 0,15 (2) ; 0,2 (3) ; 0,25 (4) ; $[\mathrm{H}^+] = 0{,}016$ (1, 2, 3, 4) . $t = 25°$.

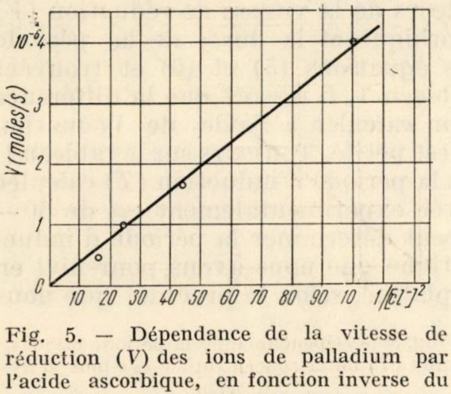


Fig. 5. — Dépendance de la vitesse de réduction (V) des ions de palladium par l'acide ascorbique, en fonction inverse du carré de la concentration des ions de chlore.

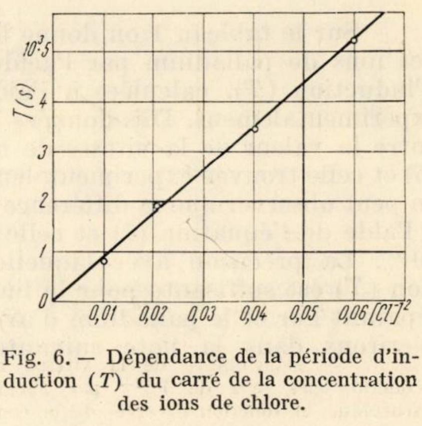


Fig. 6. — Dépendance de la période d'induction (T) du carré de la concentration des ions de chlore.

La durée de la période d'induction (T), suivant nos données expérimentales, a été trouvée inversement proportionnelle à la température, à la puissance 4. La relation (3) peut donc avoir la forme suivante :

$$T = K_3 \frac{[H^+]\,[Cl^-]^2}{(t)^4[Pd^{2+}][C_6H_8O_6]}. \tag{4}$$

En introduisant la valeur de la vitesse de réaction (V), correspondant aux différentes concentrations (KCl, HNO_3, Pd^{2+}, $C_6H_8O_6$), dans l'équation (2), on a calculé la valeur de la constante $K_1 = 6{,}7.10^{-4}$ (à la température de 25°).

On a calculé aussi de la même manière la valeur de la constante $K_3 = 4.10^6$

$$V = 6{,}7.10^{-4} \frac{[Pd^{2+}][C_6H_8O_6]}{[H^+]\,[Cl^-]^2} \tag{5}$$

$$T = 4.10^6 \frac{[H^+]\,[Cl^-]^2}{(t)^4[Pd^{2+}][C_6H_8O_6]}. \tag{6}$$

La vitesse (V) est exprimée en moles/seconde et la durée de la période d'induction (T) en secondes.

L'influence de la température sur la vitesse de réduction (V), ainsi que le mécanisme de cette réaction, feront l'objet d'une prochaine communication.

Tableau 1

Valeur de la vitesse de réduction (V) et durée de la période d'induction (T) calculées à l'aide des équations (5) et (6) et trouvées

V (moles/s) *calculée*	V (moles/s) *trouvée*	T (s) *calculé*	T (s) *trouvé*
$3{,}9.10^{-6}$	4.10^{-6}	600	800
2.10^{-6}	$1{,}8.10^{-6}$	1200	1000
6.10^{-6}	$6{,}2.10^{-6}$	3200	4000
1.10^{-6}	$1{,}1.10^{-6}$	6000	5000

Sur le tableau 1 on donne les valeurs de la vitesse de réduction (V) des ions de palladium par l'acide ascorbique et la durée de la période d'induction (T), calculées à l'aide des équations (5) et (6) et trouvées expérimentalement. Des données du tableau 1, il ressort que la différence entre la valeur de la vitesse de réaction calculée à l'aide de l'équation (5) et celle trouvée expérimentalement est petite. Toujours sur le tableau 1, on peut observer que la différence entre la période d'induction (T) calculée à l'aide de l'équation (6) et celle trouvée expérimentalement est de 30—40%. La précision avec laquelle on peut déterminer la période d'induction (T) est suffisante pour le but pratique que nous avons poursuivi en séparant l'or et le palladium d'avec le platine, selon le procédé, que nous décrirons dans la note suivante.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 13-16 (1967)

L'ACIDE ASCORBIQUE COMME AGENT RÉDUCTEUR. III

LA SÉPARATION DE L'OR ET DU PALLADIUM D'AVEC LE PLATINE, EN UTILISANT L'ACIDE ASCORBIQUE COMME AGENT RÉDUCTEUR

RALUCA RIPAN et GHEORGHE POP

Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, str. Donath, 59-65

Reçu le 9 août 1966

On a étudié la réduction des ions d'or (III) et de palladium (II) par l'acide ascorbique, en présence du chlorure de potassium et de l'acide azotique. On a prouvé que les ions d'or par réduction avec de l'acide ascorbique en or métallique, n'induisent pas la réduction des ions de palladium si le produit de la concentration des ions d'hydrogène avec le carré de la concentration des ions de chlore est plus grand que 0,01 M, pour une concentration déterminée d'acide ascorbique, ions d'or et palladium. Sur la base des résultats obtenus on a établi un procédé qui permet de séparer l'or et le palladium du platine.

Différents auteurs ont étudié la réduction des ions d'or(III), de palladium(II) et de platine(II) avec l'acide ascorbique dans un milieu d'acide chlorhydrique. [1-3] Dans un travail antérieur [4] on a démontré que la réduction des ions de palladium(II) par l'acide ascorbique, en présence des ions d'hydrogène (HNO_3) et de chlore (KCl), a lieu seulement après une certaine période de temps qui peut être calculée à l'aide de l'équation (a) :

$$T = 6.610^4 \frac{[H^+][Cl^-]^2}{[C_6H_8O_6][Pd^{2+}](t)^4} \qquad \text{(a)}$$

T (minutes) = période d'induction ; t = °C.

Dans le cas où, dans la solution, les ions d'or se trouvent à côté des ions de palladium, la réduction des ions d'or (réaction b) en or métallique, avec de l'acide ascorbique, induit également la réduction des ions de palladium en palladium métallique (réaction c), bien que, si dans la

---

[1] L. Erdey et G. Rády, *Talanta*, **1**, 159 (1958).

[2] R. Ripan et Gh. Pop, *Rev. Chim.* (*București*), **14**, 413 (1963).

[3] Z. B. Maksimović et M. V. Susić, *Bull. Inst. Nucl. Sci.* « *Boris Kidrich* », Belgrade, **6**, (1956).

[4] R. Ripan et Gh. Pop, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 7-12 (1967).

solution les ions d'or étaient absents, la réduction des ions de palladium par l'acide ascorbique n'aurait lieu qu'après une certaine période de temps établie à l'aide de l'équation (a).

$$2Au^{3+} + 3C_6H_8O_4 \rightarrow 2Au + 3C_6H_6O_6 + 6H^+ \tag{b}$$

$$Pd^{2+} + C_6H_8O_6 \rightarrow Pd + C_6H_6O_6 + 2H^+. \tag{c}$$

Dans le présent travail on a recherché les conditions qui permettent une réduction des ions d'or par l'acide ascorbique, sans qu'il y ait réduction des ions de palladium. Cette étude permet la séparation de l'or et du palladium d'avec le platine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Matériel nécessaire

a. Solution de chlorure aurique 0,0157 g Au^{3+}/ml ;
b. solution de chlorure de palladium 0,01 g Pd^{2+}/ml ;
c. solution de chlorure de platine 0,01 g Pt^{2+}/ml ;
d. solution d'acide ascorbique 0,088 g/ml ;
e. solution de chlorure de potassium 0,0745 g/ml ;
f. solution d'acide azotique 8 M.

Manière d'effectuer les mesures

On maintient à la température de 25° pendant 20 minutes environ, en agitant avec un agitateur électromécanique de 810 tours/minute de rotation, 25 ml de solution (a) d'une concentration donnée dans l'acide azotique et du chlorure de potassium, contenant des ions d'or et de palladium. On ajoute ensuite à la solution *(a)* 25 ml de solution d'acide ascorbique (tableau 1), maintenue préalablement, pendant 20 minutes, à la température de 25°. On continue d'agiter pendant 2 ou 3 minutes, puis on filtre, dans un creuset filtrant G_4, l'or métallique réduit par l'acide ascorbique, et on le lave dans 20 ml de solution 1 M de chlorure de potassium et 0,032 M d'acide azotique. La solution qui contient l'ion de palladium est passée dans un ballon jaugé de 100 ml et on complète jusqu'au signe. On verse, goutte à goutte, 5 ml de solution dans un ballon jaugé de 25 ml, qui contient : 2,5 ml d'ammoniaque concentré, 5 ml de chlorure d'ammonium 5 M, 2 ml gélatine 0,5 % et 2 ml d'acide ascorbique 5 %. Le ballon de 25 ml est complété avec de l'eau jusqu'au signe et environ 1/2 heure après, on polarographie les ions de palladium du potentiel — 0,6 à — 1,2 V, par rapport à l'électrode saturée de calomel. Le calcul de la concentration des ions de palladium se fait à l'aide de la courbe d'étalonnage.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans le but de ne pas permettre que les ions d'or, par réduction en or métallique avec de l'acide ascorbique, en présence des ions d'hydrogène et de chlore, induisent aussi la réduction des ions de palladium, on a augmenté le produit de la concentration des ions d'hydrogène et le carré de la concentration des ions de chlore de l'équation (a), en maintenant constante la concentration de l'acide ascorbique (0,006 M) et des ions de palladium (0,002 ions g/l) (tableau 1, pos. 1—10).

Tableau 1

La séparation de l'or d'avec le palladium, en fonction du produit de la concentration des ions H^+ (HNO_3) et du carré de la concentration des ions de chlore (KCl) : $t = 25$; $Pd^{2+} = 0{,}002$; $C_6H_8O_6 = 0{,}006$ (1–10) et 0,1 (11–12)

Nº	Cl^-	H^+	$[Cl^-]^2 [H^+]$	T_{Pd} minutes *calculé*	g palladium		g or	
					ajouté	*trouvé*	ajouté	*trouvé*
1	0,1	0,032	$3{,}2.10^{-4}$	6	0,01	—	0,0157	0,0255
2	0,1	0,32	$3.2.10^{-3}$	66	0,01	—	0,0157	0,0258
3	0,1	0,64	$6{,}4.10^{-3}$	130	0,01	0,005	0,0157	0,0203
4	0,1	0,8	8.10^{-3}	166	0,01	0,0102	0,0157	0,0153
5	0,1	1,0	1.10^{-2}	216	0,01	0,0098	0,0157	0,0159
6	0,2	0,032	$1{,}2.10^{-3}$	24	0,01	—	0,0157	0,0254
7	0,4	0,032	$5{,}1.10^{-3}$	100	0,01	0,002	0,0157	0,0172
8	0,5	0,032	8.10^{-3}	166	0,01	0,0099	0,0157	0,0152
9	0,8	0,032	2.10^{-2}	416	0,01	0,0101	0,0157	0,0155
10	1	0,032	$3{,}2.10^{-2}$	660	0,01	0,0098	0,0157	0,0158
11	0,1	1	1.10^{-2}	8	0,01	0,0103	0,0157	0,0154
12	0,1	1	1.10^{-2}	8	0,01	0,0099	0,0157	0,0157

En examinant les données du tableau 1 (1—10) on remarque que la réduction des ions d'or par l'acide ascorbique n'induit pas la réduction des ions de palladium, si le produit de la concentration des ions d'hydrogène avec le carré de la concentration des ions de chlore est plus grand que 0,01 M. Si le produit de la concentration des ions d'hydrogène avec le carré de la concentration des ions de chlore est plus grand que 0,01 M, la durée de la période d'induction (T), calculée à l'aide de l'équation (a) de la réaction entre les ions de palladium et l'acide ascorbique, peut être de 10 à 20 minutes, sans que la réduction des ions d'or par l'acide ascorbique induise aussi la réduction des ions de palladium (tableau 1, pos. 11—12).

La méthode de séparation de l'or et du palladium d'avec le platine, compte tenu de tout ce que nous avons rappelé, se base sur la possibilité de réduction sélective des ions d'or et de palladium avec de l'acide ascorbique, en fonction du produit entre la concentration des ions d'hydrogène et le carré de la concentration des ions de chlore. Dans ces conditions l'acide ascorbique ne réduit pas les ions de platine.

Lors de l'opération de séparation on procède en première phase à la réduction des ions d'or avec de l'acide ascorbique, en présence du chlorure de potasium 0,2 M et de l'acide azotique 1 M. L'or métallique est filtré.

Dans la deuxième phase on réduit les ions de palladium avec l'acide ascorbique ajouté à la réduction de l'or ; on peut procéder de deux manières :

1. on attend la durée de temps établie à l'aide de l'équation (a) pour que la réaction entre les ions de palladium et l'acide ascorbique ait lieu. Étant donné que la concentration des ions de palladium en solution n'est pas connue, pratiquement, on ne peut pas calculer avec précision la durée de la période d'induction. Pour des concentrations faibles en ions de palladium il faut un temps assez long pour que la réaction (c) ait lieu.

2. On augmente la température. Dans l'équation (a) la durée de la période d'induction de la réaction (c) est inversement proportionnelle à la température à la puissance quatre.

Pour l'application de ce procédé il est nécessaire de respecter les conditions suivantes :

— la concentration des ions d'or, de palladium, de platine, ne doit pas dépasser 0,04 g/50 ml ;

— la concentration de l'acide ascorbique ne doit pas dépasser 1,7 g/50 ml ;

— la température de la solution pendant la réduction des ions d'or par l'acide ascorbique ne doit pas dépasser 25°.

Dans ces conditions l'acide ascorbique ne réduit pas les ions de platine.

Manière d'effectuer la séparation de l'or et du palladium d'avec le platine

La solution qui contient des ions d'or, de palladium et de platine, est mise à sec. On ajoute 25 ml d'une solution qui contient de l'acide azotique 10 % (en volumes) et du chlorure de potassium 3 %. On agite à la température de la pièce pendant 20 minutes, avec un agitateur électromécanique. On ajoute 25 ml d'acide ascorbique 8 %, on continue d'agiter pendant 2 ou 3 minutes et puis on filtre l'or métallique, réduit par l'acide ascorbique dans un creuset filtrant G_4. On lave l'oravec 50 ml d'une solution contenant de l'acide azotique 5 % (en volumes) et du chlorure de potassium 1,5 %. L'or métallique est lavé dans de l'eau, puis séché et pesé. Le filtrat contenant les ions de palladium et de platine est chauffé jusqu'à la température d'environ 100°, où se produit la réduction des ions de palladium par l'acide ascorbique ajouté antérieurement. Le palladium métallique est filtré en creuset filtrant G_4, on le lave dans une solution d'acide azotique 5 % (en volumes) et de chlorure de potassium 1,5 %, puis enfin avec de l'eau. On le sèche et on le pèse.

Sur le tableau 2 on a présenté les résultats obtenus à la séparation de l'or et du palladium d'avec le platine, en réduisant les ions d'or et de palladium par l'acide ascorbique.

La réduction de la solution des ions de platine par l'acide ascorbique fera l'objet d'une prochaine communication.

Tableau 2

Séparation de l'or et du palladium d'avec le platine

Nº	g or		g palladium		g platine présent
	ajouté	*trouvé*	ajouté	*trouvé*	
1	0,0157	0,0153	0,01	0,0097	0,02
2	0,02	0,0198	0,02	0,0205	0,02
3	0,01	0,0103	0,03	0,0295	0,02
4	0,015	0,0149	0,04	0,0402	0,02

Revue Roumaine de Chimie. 12, 17–20 (1967)

DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DE L'URANIUM, AVEC L'ACIDE *m*-AMINOBENZOÏQUE ET 1,10-PHÉNANTHROLINE

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE INDIRECT PAR TITRAGE DE L'AMINO-ACIDE DU COMPLEXE AVEC AZOTITE DE SODIUM

RALUCA RIPAN et VIOREL SĂCELEAN

Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, str. Donath, 59–65

Reçu le 14 juillet 1966

Cette méthode de dosage gravimétrique de l'uranium est basée sur la précipitation des ions UO_2^{2+} pour un pH ∼ 4 avec une solution aqueuse d'acide *m*-aminobenzoïque et 1,10-phénanthroline. Il se forme un précipité cristallin, UO_2 $(m\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2$. $C_{12}H_8N_2$, qui est filtré, lavé, puis séché en étuve et ainsi pesé. Le dosage volumétrique indirect de l'uranium est basé sur la décomposition du complexe mentionné avec de l'acide chlorhydrique et le titrage de l'acide *m*-aminobenzoïque avec de l'azotite de sodium.

Comme il a été montré dans un travail précédent, [1] les aminobenzoates d'uranyle peuvent former avec les diamines hétérocycliques 2,2′-dipyridyle ($C_{10}H_8N_2$) et 1,10-phénanthroline ($C_{12}H_8N_2 . H_2O$), en milieu d'alcool méthylique, des combinaisons complexes de type UO_2A_2B, dans lesquelles A est l'acide *o*-, *m*- ou *p*-aminobenzoïque et B l'une des diamines mentionnées.

Ces substances sont cristallines ou microcristallines et sont caractérisées par une solubilité réduite dans l'alcool méthylique (approximativement 0,6–1,5 g/l), éthylique, l'acétone et sont pratiquement insolubles dans l'eau à la température habituelle.

En tenant compte du fait que ces combinaisons ont des poids moléculaires relativement grands (698,48 et 722,50), on a cherché une méthode pour leur synthèse en milieu aqueux, directement dans les composants de la molécule, en vue de son application au dosage de l'uranium.

Des essais effectués il est ressorti que l'acide *m*-aminobenzoïque, 1,10-phénanthroline se prête le mieux au dosage gravimétrique de l'uranium sous la forme de UO_2 $(m\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2$. $C_{12}H_8N_2$, ainsi qu'à son dosage volumétrique indirect par titrage de l'acide *m*-aminobenzoïque du complexe avec azotite de sodium.

---

[1] R. Ripan et V. Săcelean, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 321 (1966).

Étant donné qu'il s'agissait de suivre le séchage de la substance en étuve, on en a vérifié la stabilité thermique. Le thermogramme de la figure 1 (0,1002 g de complexe chauffé à 4°/min) nous a montré que ce complexe a un domaine de stabilité thermique suffisamment grand.

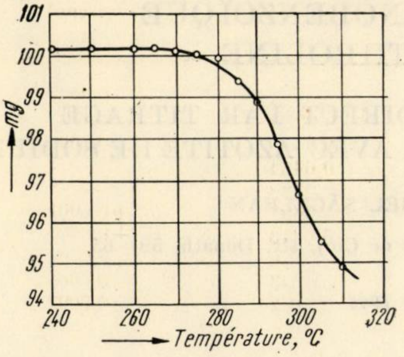


Fig. 1. – Thermogramme pour la stabilité thermique.

Pour le dosage de l'acide *m*-aminobenzoïque par diazotation nous nous sommes guidés d'après la méthode de dosage de l'acide *p*-aminobenzoïque et de quelques-unes de ses dérivés, élaborée par R. Vasiliev et ses collaborateurs [2], à laquelle nous avons apporté quelques petites modifications.

En vue de la vérification de ces méthodes, on a fait des dosages gravimétriques et volumétriques de différentes quantités d'uranium d'une solution de $UO_2(NO_3)_2$, dont le titre en uranium a été déterminé gravimétriquement ($T_U = 0,0116$) par la méthode avec pyridine et acide *p*-aminobenzoïque. [3] Nous allons maintenant présenter notre méthode de travail et les résultats de dosages effectués.

Dosage gravimétrique

Le réactif de précipitation se prépare de la manière suivante : 3 g de $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ et 4 g d'acide *m*-aminobenzoïque sont dissous ensemble à chaud, dans 1000 ml H_2O, puis on filtre. La solution de lavage est obtenue en diluant 6 fois le réactif de précipitation.

La solution qui contient UO_2^{2+} (60 ml) est amenée avec de l'ammoniac à pH $\sim$ 4, on la chauffe à 90–95° et on lui ajoute le réactif de précipitation chauffé jusqu'à l'ébullition. Initialement il se forme un précipité volumineux blanc légèrement jaunâtre, qui, agité à la baguette, se transforme, au bout de 2 ou 3 minutes en menus cristaux d'une couleur jaune citron, qui se tassent rapidement. Après un minimum de 4 à 5 minutes, on filtre le précipité dans un creuset de porcelaine A_2, on lave le verre dans lequel on a fait la précipitation avec un réactif de lavage chauffé à 60–70° et enfin, le précipité est lavé avec 10–15 ml de ce réactif.

Pour le séchage, le précipité a été chauffé de 15 à 20 minutes en étuve à 110–130°. Le facteur de transformation est 0,32945.

Pour 1 mg de U il suffit de 1 ml de réactif de précipitation. Pour les quantités plus petites que 60 mg U, contenues dans 60 ml de solution, il est recommandé d'utiliser un minimum de 60 ml de réactif de précipitation. L'excès de réactif de précipitation ne gêne pas la détermination, il contribue seulement à l'augmentation de la vitesse de formation de $UO_2(m\text{-}H_2N-C_6H_4-COO)_2 \cdot C_{12}H_8N_2$.

---

[2] R. Vasiliev, B. Wermescher, A. Cosmin, M. Mangu et I. Burnea, « Conferinţa naţională de farmacie », Bucarest, 1958.

[3] R. Ripan et V. Săcelean, *Talanta*, **12**, 69 (1965).

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1

N°	U utilisé g	Précipité obtenu g	U *trouvé* g	Différence g
1	0,0116	0,0348	0,0115	−0,0001
2	0,0232	0,0704	0,0232	—
3	0,0348	0,1060	0,0349	+0,0001
4	0,0464	0,1408	0,0464	—
5	0,0580	0,1760	0,0580	—
6	0,0696	0,2116	0,0697	+0,0001
7	0,0812	0,2468	0,0813	+0,0001
8	0,0928	0,2812	0,0926	−0,0002
9	0,1044	0,3166	0,1043	−0,0001
10	0,1160	0,3528	0,1162	+0,0002

Dosage volumétrique

L'uranium est précipité comme dans la méthode gravimétrique, on filtre à travers un papier-filtre à bande blanche, on lave le précipité comme dans le cas précédent, puis on lave de nouveau le papier-filtre avec 10 à 15 ml de solution aqueuse à 0,2% de 1,10-phénanthroline chauffée à 60–70°, en vue d'écarter l'acide *m*-aminobenzoïque retenu par le papier-filtre. Le papier-filtre avec le précipité est introduit dans un ballon Erlenmeyer, on ajoute 20 ml de HCl 1 M, on agite jusqu'à la dissolution du précipité, on ajoute 1 g KBr comme catalyseur, 0,4 ml de tropéoline OO (solution aqueuse 0,1%) et on titre avec $NaNO_2$ (sol. ~ 0,1 M), jusqu'à ce que la couleur de l'indicateur vire au point d'équivalence du violet au jaune légèrement verdâtre.

Le titre de la solution de $NaNO_2$ est exprimé en uranium et est établi avec $UO_2(m{-}H_2N{-}C_6H_4{-}COO)_2 \cdot C_{12}H_8N_2$, pris comme substance étalon. Dans notre cas $T_{NaNO_2} = 0{,}012$. Nous reproduisons dans le tableau 2 les résultats des dosages effectués.

Tableau 2

N°	U utilisé g	$NaNO_2$ utilisé ml	U *trouvé* g	ε %
1	0,0905	7,45	0,0894	−1,22
2	0,0928	7,80	0,0936	+0,86
3	0,0951	8,00	0,0960	+0,94
4	0,0974	8,05	0,0966	−0,82
5	0,0998	8,40	0,1008	+1,00
6	0,1021	8,45	0,1014	−0,69
7	0,1044	8,60	0,1032	−1,15
8	0,1067	8,80	0,1056	−1,03
9	0,1090	9,15	0,1098	+0,73
10	0,1114	9,35	0,1122	+0,72
11	0,1137	9,40	0,1128	−0,79
12	0,1160	9,75	0,1170	+0,86

CONCLUSION

Une nouvelle méthode de dosage gravimétrique de l'uranium a été élaborée, elle se caractérise par sa simplicité et les bons résultats qu'elle permet d'obtenir. Elle présente aussi de l'intérêt par le fait que l'on peut doser des semi-microquantités d'uranium par une macrométhode.

En même temps, le complexe obtenu nous donne la possibilité du dosage volumétrique indirect de l'uranium, avec une erreur relativement satisfaisante, la méthode pouvant être utilisée pour les analyses en série.

Revue Roumaine de Chimie, 12 21–29 (1967)

COORDINATION COMPOUNDS OF Cu(II) WITH MORPHOLINEBIGUANIDE. II

P. SPACU, CONSTANŢA GHEORGHIU and LUCIA ANTONESCU

Bucharest University, Department of Inorganic Chemistry of the Faculty of Chemistry, Splaiul Independenței 89

Received August 18, 1966

The present paper is concerned with the results of a study on the Cu(II) tendency to form coordination compounds with morpholinebiguanide. The synthesis methods for the following compounds types : $[Cu(RBigH)_2]X_2$; $[Cu(RBigH)X_2]$; $(H_2RBig)[CuX_4]$ are indicated. Aiming at establishing the constitution of these compounds a series of determinations concerning the electrical conductivity, visible, UV-, IR-, EPR-spectra have been performed.

The study of the Cu(II) coordination compounds with biguanide as well as with some substituted biguanide has been initiated by P. Rây and set forth by his collaborators. [1]

Researches performed in our laboratory outlined the formation of various types of coordination compounds of this element with other biguanide derivatives [2]; further results will be published subsequently.

The present paper points out to the synthesis methods and the study, by physical as well as chemical methods, of the constitution of the coordination compounds of Cu(II) with morpholinebiguanide, $(OC_4H_8 . C_2H_5N_5)$ of the following types : $[Cu(RBigH)_2]X_2$; $[Cu(RBigH)X_2]$; $(H_2RBig)[CuX_4]$ (where $RBigH = C_6H_{13}N_5O$).

The bis-biguanide compounds (I—V) could be obtained in an aqueous medium either directly from CuX_2 and RBig.HCl, or by metathetical reactions. All compounds are pink or violet-pink coloured, partially soluble in water, soluble in alcohol and acetone. The water solubility is varying in accordance with the anion nature :

$$Cl > Br > NO_3 > MoO_4$$

The equivalent conductivity measurements on compounds (I) and (II) reveal bivalent cation character of $[Cu(C_6H_{13}N_5O)_2]^{2+}$, therefore morpholinebiguanide behaves like a bidentate ligand. Compound (I) could be conductometrically titrated in alcoholic medium with $H_2SO_4{}^{n/10}$ bearing thus witness of its basic character.

---

[1] P. Rây, *Chem. Rev.*, **61**, 313 (1961).
[2] C. Gheorghiu and V. Naum, *Anal. Univ. Buc.*, **15**, 55 (1966).

The unibiguanide compounds (VI—VIII) could be obtained only in an alcoholic medium, pH = 4.5—5.5 under the form of crystalline powders of various blue shades. In aqueous solution they decompose according to reaction :

$$2\,[Cu(RBigH)X_2] \overset{H_2O}{\rightleftarrows} [Cu(RBigH)_2]\,X_2 + Cu\,X_2$$

Following the action exerted by KX ($X = N_3^-, NCO^-, SCN^-$) either on an aqueous $CuCl_2$ and RBig.HCl solution (ratio 1 : 2) or directly on compound (VI), compounds (IX—XI) could be obtained. These are the first unibiguanide azides, cyanates and thiocyanates of Cu(II) already referred to in the literature. All these sharp coloured compounds are stable both in solid state and in solvents and hardly soluble in water. The separation of compound (IX) confirms the existence of the equilibrium in the above reaction with a left to right displacement at pH = 7—8.

The biguanidonium salts (XII—XIII) could be obtained but in non-aqueous media, stable under crystalline form, soluble in water with decomposition.

Table 1

The absorption maxima (λ_{Max}) and molecular extinction coefficient (ε_{Max}) in the range 1000—220 nm

Compounds	λ_{Max}	$\varepsilon_M \cdot 10^{-2}$	λ_{Max}	$\varepsilon_M \cdot 10^{-3}$	λ_{Max}	$\varepsilon_M \cdot 10^{-3}$
Morpholinebiguanide hydrochloride	—	—	—	—	240	17.50
I — $[Cu\,(C_6H_{13}N_5O)_2](OH)_2$	510	0.61	336	0.84	—	—
II — $[Cu\,(C_6H_{13}N_5O)_2]Cl_2 . 3H_2O$	535	0.51	336	0.73	—	—
III — $[Cu\,(C_6H_{13}N_5O)_2]Br_2 . 1.5H_2O$	535	0.81	336	0.68	—	—
VI — $[Cu\,(C_6H_{13}N_5O)Cl_2]$	660	0.55	—	—	—	—
VII — $[Cu\,(C_6H_{13}N_5O)Br_2]$	660	0.54	—	—	—	—
VIII — $[Cu\,(C_6H_{13}N_5O)(NO_3)_2]$	660	0.59	—	—	—	—
IX — $[Cu\,(C_6H_{13}N_5O)(NCO)_2]$	580	0.38	—	—	—	—
X — $[Cu\,(C_6H_{13}N_5O)(SCN)_2]$	630	0.91	342	0.80	—	—
XI — $[Cu\,(C_6H_{13}N_5O)(N_3)_2]$	620	1.35	368	1.46	—	—
XII — $(C_6H_{15}N_5O)[CuCl_4]$	840	0.65	—	—	238	12.88
XIII — $(C_6H_{15}N_5O)\,[CuBr_4]$	860	1.05	304	2.44	238	13.60

The visible and UV-spectra of the bis-biguanide compounds (table 1) present two maxima around 530 nm and 336 nm. The proper morpholinebiguanide band is hypsochromically displaced in vacuum UV-spectra below 220 nm (fig. 1, 2, 3).

The spectra of unibiguanide compounds present a specifical visible band, but in UV-spectra only azide and thiocyanate compounds are characterized by a $\lambda_{Max} = 368$ nm respect. 342 nm band (fig. 4, 5). The biguanidonium salts (fig. 6, 7) show a band proper to morpholinebiguanide in the UV-spectra, but for compound (XIII) the characteristic band for the $[Cu\,Br_4]^{2-}$ ion also appears, slightly affected by the coordination effect.

The compounds in the present paper are paramagnetic. The EPR-spectra performed on polycrystalline powders of these compounds show that for $[Cu(RBigH)_2]X_2$ asymmetrical signals without any hyperfine structure will appear. On the contrary, for $[Cu(RBigH)X_2]$ an increased asymmetry may be established, the parameters being influenced by the anions' nature from the coordination range.

The IR-spectra were performed on pelleted powders of the compounds (IX, X, XI). It has been found that the complex azide (fig. 8) shows an antisymmetric stretching (ν_{as}) frequency under the form of a 2037–2075 cm^{-1} broad band. By comparing its spectrum with those of the ligands (fig. 11) displacements towards greater frequencies, as a result of the coordination effect (NH_4N_3 shows ν_{as} = 2030 cm^{-1}) have been noticed.[3] In the IR-spectrum of the complex cyanate (IX) at 2171 cm^{-1} = ν_{as} and a shoulder at 2216 cm^{-1} appear (fig. 9). By comparing these data to the antisymmetrical stretching frequencies of the ionic and covalent

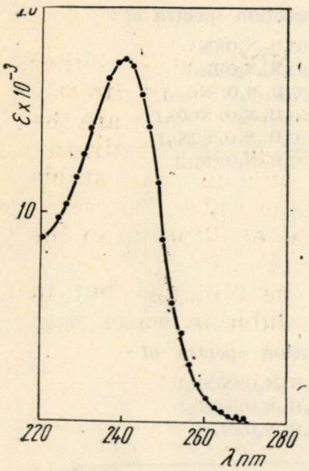


Fig. 1. — UV-absorption spectrum of morpholinebiguanide hydrochloride.

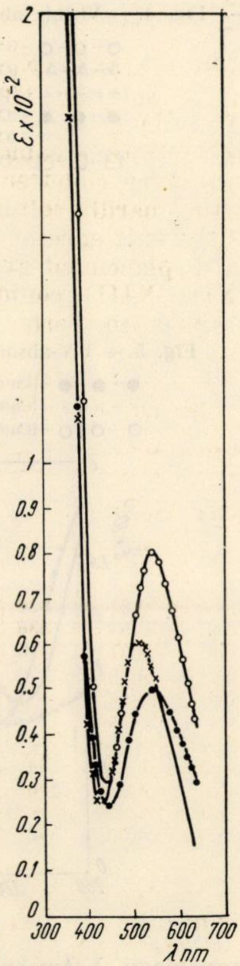


Fig. 2. — Visible absorption spectra of :

× – × – × – $[Cu(C_6H_{13}N_5O)_2](OH)_2$
● – ● – ● – $[Cu(C_6H_{13}N_5O)_2]Cl_2 \cdot 3H_2O$
○ – ○ – ○ – $[Cu(C_6H_{13}N_5O)_2]Br_2 \cdot 1.5H_2O$

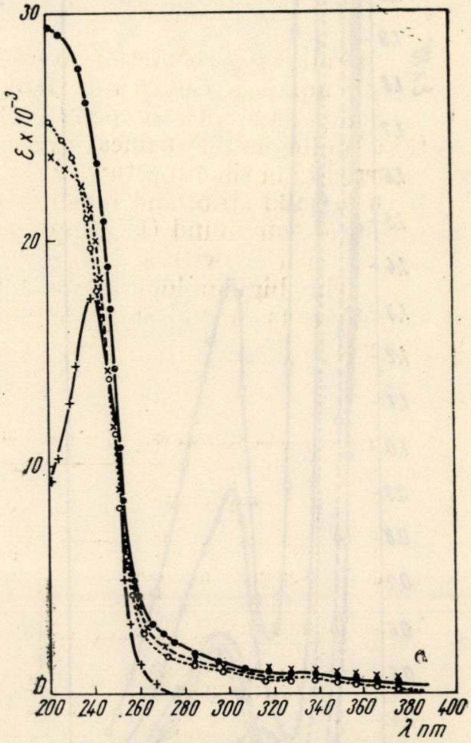


Fig. 3. — UV-absorption spectra of :

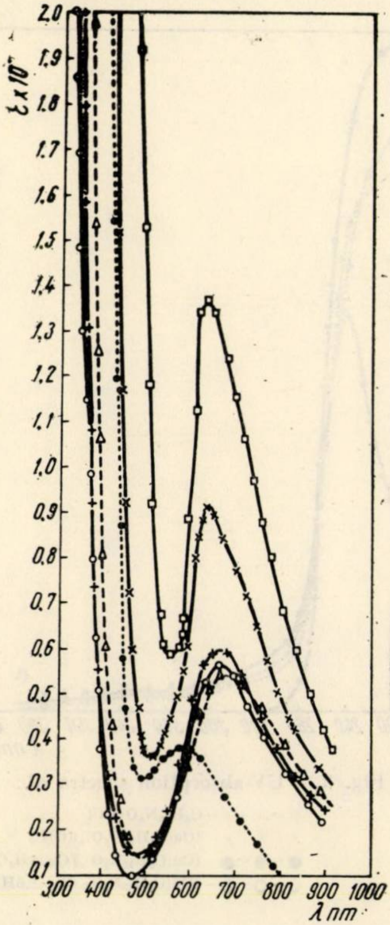
+ – + – + – $C_6H_{13}N_5O \cdot HCl$
× – × – × – $[Cu(C_6H_{13}N_5O)_2](OH)_2$
● – ● – ● – $[Cu(C_6H_{13}N_5O)_2]Cl_2 \cdot 3H_2O$
○ – ○ – ○ – $[Cu(C_6H_{13}N_5O)_2]Br_2 \cdot 1.5H_2O$

---

[3] K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, New York, London, 1962, p. 176.

cyanates[4, 5] we could appreciate a growth due to the coordination of the percent of covalent bond.

The IR-spectrum of the complex thiocyanate (fig. 10) exhibits a band around 471 cm^{-1}, 708—775 cm^{-1} and $\nu_{C\equiv N}$ at 2106 cm^{-1} with a splitting at 2177 cm^{-1}. Drawing a comparison between the literature data and ours, we regard the compound [Cu(RBigH)(SCN)$_2$] as containing the Cu-SCN bond.

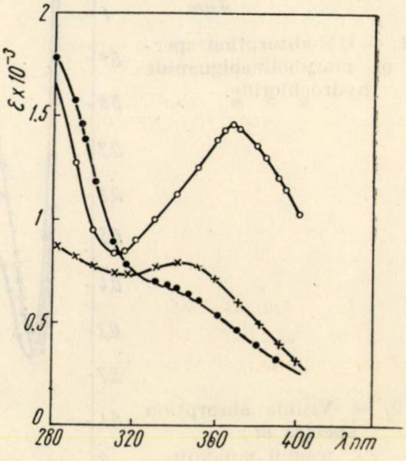


← Fig. 4. — Visible absorption spectra of :

○ – ○ – ○ – $[Cu(C_6H_{13}N_5O)Cl_2]$
△ – △ – △ – $[Cu(C_6H_{13}N_5O)Br_2]$
+ – + – + – $[Cu(C_6H_{13}N_5O)(NO_3)_2]$
● – ● – ● – $[Cu(C_6H_{13}N_5O)(NCO)_2]$
× – × – × – $[Cu(C_6H_{13}N_5O)(SCN)_2]$
□ – □ – □ – $[Cu(C_6H_{13}N_5O)(N_3)_2]$

Fig. 5. — UV-absorption spectra of :

● – ● – ● – $[Cu(C_6H_{13}N_5O)(NCO)_2]$
× – × – × – $[Cu(C_6H_{13}N_5O)(SCN)_2]$
○ – ○ – ○ – $[Cu(C_6H_{13}N_5O)(N_3)_2]$



As for the compound's formulation we consider it to be a binuclear compound of the type [Cu(RBigH)$_2$] [Cu(SCN)$_4$]. Our assumption is supported on the one hand by the fact that the UV-spectrum of this compound includes the same band around 336 nm, as all bis-biguanide compounds [Cu(RBigH)$_2$]X$_2$ do, and on the other hand by the presence in the IR-spectrum of the splitting C≡N stretching frequencies which may

---

[4] T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2499.
[5] W. H. T. Davison, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3712.

be assigned to the different bonding of the SCN groups (either by bridge or terminal). Such splittings are mentioned in the reference literature for the coordination compounds of Pd and Pt.[6, 7, 8]

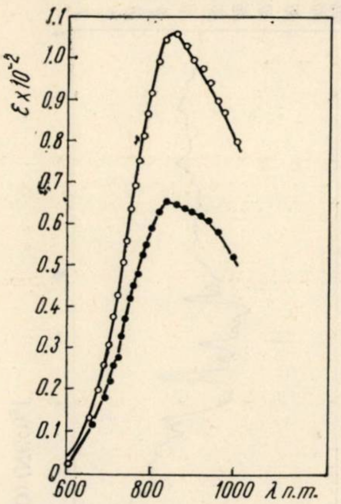


Fig. 6. — Visible absorption spectra of:

● — ● — ● — $(C_6H_{15}N_5O)[CuCl_4]$
○ — ○ — ○ $(C_6H_{15}N_5O)[CuBr_4]$

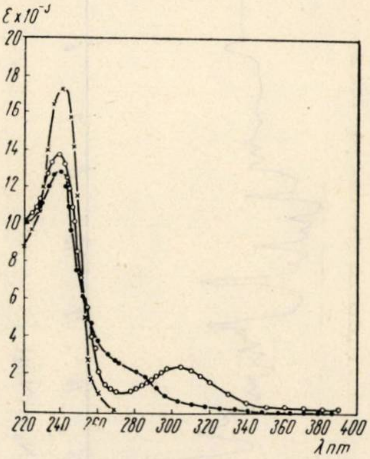


Fig. 7. — UV-absorption spectra of:

× — × — × — $C_6H_{13}N_5O - HCl$
● — ● — ● — $(C_6H_{15}N_5O)[CuCl_4]$
○ — ○ — ○ — $(C_6H_{15}N_5O)[CuBr_4]$

EXPERIMENTAL

Preparation of compounds $[Cu(C_6H_{13}N_5O)_2]X_2$

I. — *Hydroxide of bis-morpholinebiguanide-copper (II).* An aqueous solution of 0.2 g $CuCl_2 . 2H_2O$ and 0.4 g morpholinebiguanide hydrochloride is treated with KOH up to pH = 9; the solution changes its colour from blue into violet and pink crystals are directly separated. The substance is then filtered, washed with water and dried in the air.

Analysis : $[Cu(C_6H_{13}N_5O)_2](OH)_2$ (439.77) *Calcd.* : Cu, 14.45 ; N, 31.85 % ;
Found : Cu, 14.42 ; N, 31.76 %.

II. — *Chloride of bis-morpholinebiguanide-copper (II).* The concentrated, aqueous solution with 0.2 g $CuCl_2 . 2H_2O$ is added to a concentrated solution of 0.5 g morpholinebiguanide hydrochloride, separates at pH = 5, on ice, pink coloured crystals. The compound is filtered, washed with cool water until it passes slightly pink and then dried in the air.

Analysis : $[Cu(C_6H_{13}N_5O)_2]Cl_2 . 3H_2O$ (530.72) *Calcd.* : Cu, 11.98 ; N, 26.18 ; Cl, 13.25 % ;
Found : Cu, 11.89 ; N, 26.07 ; Cl, 13.30 %.

III. — *Bromide of bis-morpholinebiguanide-copper (II).* To a concentrated solution obtained by dissolving 0.5 g morpholinebiguanide hydrochloride in a minimum amount of water, 0.22 g $CuBr_2$ are added, vigorously stirred and then cooled on ice. From the deep blue solu—

---

[6] J. Chatt and L. A. Duncanson, *Nature*, **178**, 997 (1956).
[7] P. Spacu, C. Gheorghiu and E. Cristurean, *Z. Chem.* (1967) in print.
[8] I. Bertini and A. Sabatini, *Inorg. Chem.*, **5**, 1025 (1966).

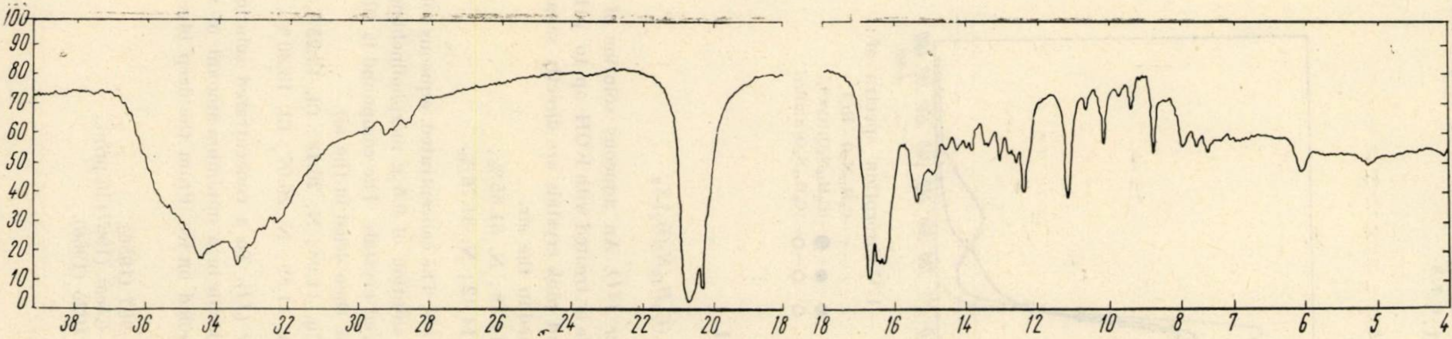


Fig. 8. — IR-spectrum of : $[Cu(C_6H_{13}N_5O)(N_3)_2]$

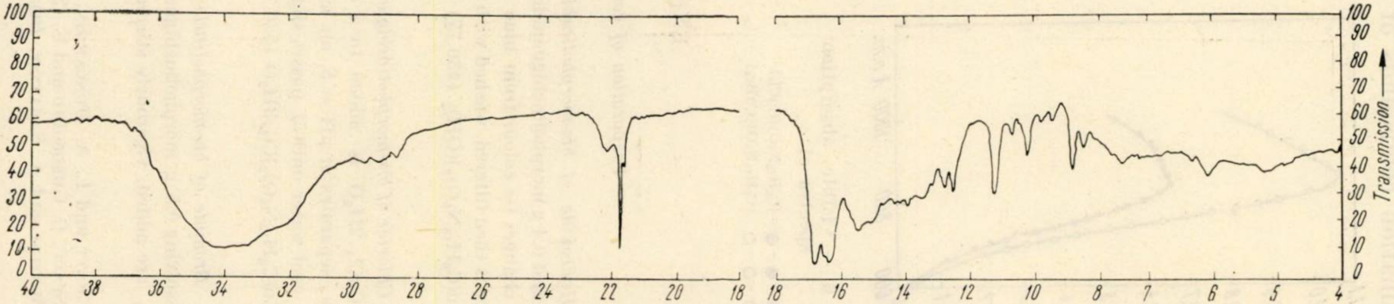


Fig. 9. — IR-spectrum of : $[Cu(C_6H_{13}N_5O)(NCO)_2]$

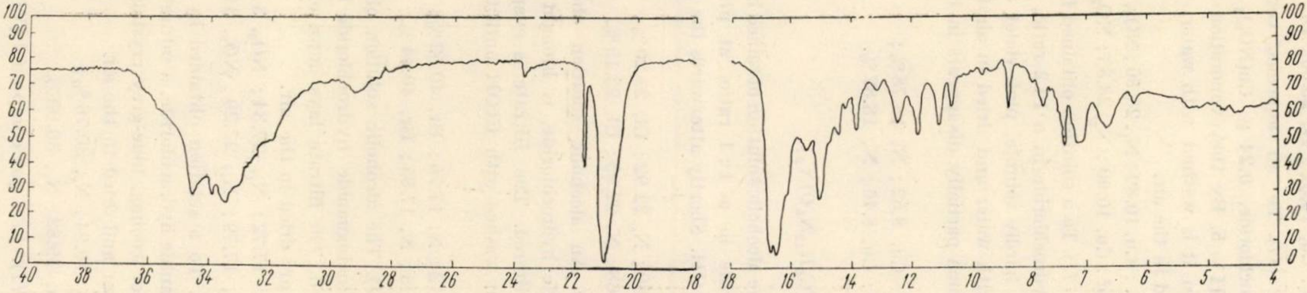


Fig. 10. — IR-spectrum of : [Cu($C_6H_{13}N_5O$) $(SCN)_2$]

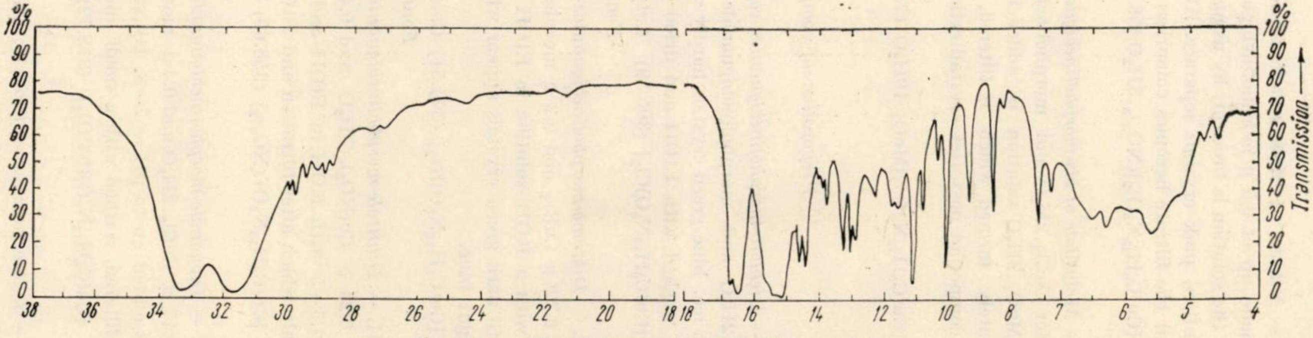


Fig. 11. — IR-spectrum of : $C_6H_{13}N_5O$ — HCl

tion a pink compound separates which is filtered, washed with a small quantity of water and then with EtOH until it becomes slightly pink coloured.

Analysis: $[Cu(C_6H_{13}N_5O)_2]Br_2 \cdot 1.5\ H_2O$ (592.6) *Calcd*: Cu, 10.74; N, 23.66; Br, 27.00%;
Found: Cu, 10.81; N, 23.60; Br, 26.99%.

IV. — *Nitrate of bis-morpholinebiguanide-copper (II)*. To an aqueous, concentrated solution made up of 0.5 g morpholinebiguanide hydrochloride, 0.24 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ are added and the solution is brought, by using KOH to pH = 5. By the evaporation in the air of the solution, pink crystals separate. After filtration it is washed with water, then with EtOH until the filtrate becomes colourless and is dried in the air.

Analysis: $[Cu(C_6H_{13}N_5O)_2](NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (583.85) *Calcd.*: Cu, 10.89; N_t, 28.80; NO_3, 21.24%;
Found: Cu, 10.90; N_t, 28.83; NO_3, 21.09%.

V. — *Molybdate of bis-morpholinebiguanide-copper (II)*. To a solution obtained by dissolving in water $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ and morpholinebiguanide hydrochloride in a 1 : 2 ratio, a concentrated $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ solution is added in excess; a hardly soluble, pink-violet compound is immediately formed which is filtered, washed with water and dried in air for a long time. The compound possesses crystallization water which partially disappears in the drying closet.

Analysis: $[Cu(C_6H_{13}N_5O)_2]MoO_4 \cdot 10H_2O$ (745.9) *Calcd.*: Cu, 8.52; N, 18.78%;
Found: Cu, 8.46; N, 18.82%.

Preparation of compounds $[Cu(C_6H_{13}N_5O)X_2]$

VI. — *Dichloro-morpholinebiguanide-copper (II)*. The alcoholic solution obtained by dissolving $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ and morpholinebiguanide hydrochloride in a 1 : 1 ratio, at pH = 4−5 deposits on ice, blue-green crystals hardly soluble in EtOH. Shortly afterwards the compound is filtered, washed with EtOH and dried in the air.

Analysis: $[Cu(C_6H_{13}N_5O)Cl_2]$ (305.59) *Calcd.*: Cu, 20.80; N, 22.92; Cl, 23.20%;
Found: Cu, 20.68; N, 22.95; Cl, 23.15%.

VII. — *Dibromo-morpholinebiguanide-copper (II)*. An alcoholic solution obtained by dissolving 0.22 g $CuBr_2$ and 0.2 g morpholinebiguanide hydrochloride, is brought to pH = 4.5−5 with a KOH solution in EtOH and then filtered. The filtrate is evaporated in the air until dark green crystals appear which are then washed with EtOH until the filtrate becomes light blue.

Analysis: $[Cu(C_6H_{13}N_5O)Br_2]$ (394.51) *Calcd.*: Cu, 16.12; N, 17.76; Br, 40.52%;
Found: Cu, 16.08; N, 17.85; Br, 40.44%.

VIII. — *Dinitrate-morpholinebiguanide-copper (II)*. The alcoholic solution obtained by dissolving 0.24 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ and 0.4 g morpholinebiguanide hydrochloride is brought to pH = 4.5−5 with KOH in EtOH and then filtered. The filtrate lays down on ice deep blue crystals which after filtration and EtOH washing are dried in the air.

Analysis: $[Cu(C_6H_{13}N_5O)(NO_3)_2]$ (358.69) *Calcd.*: Cu, 17.72; N_t, 27.34; NO_3, 34.57%;
Found: Cu, 17.79; N_t, 27.29; NO_3, 34.29%.

IX. — *Dicyanate-morpholinebiguanide-copper (II)*. To a solution obtained by dissolving in water 0.17 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ and 0.4 g morpholinebiguanide hydrochloride, a saturated KCNO solution is added up to pH = 7−8. By stirring and ice cooling, blue-grey crystals separate. They are filtered, washed with a small amount of water and dried in the air.

Analysis: $[Cu(C_6H_{13}N_5O)(NCO)_2]$ (318.72) *Calcd.*: Cu, 19.94; N_t, 30.76%;
Found: Cu, 19.82; N_t, 30.90%.

X. — *Dithiocyanate-morpholinebiguanide-copper (II)*. In a jar compound (VI) is mixed to KSCN in a rigorous (1.05 : 2) ratio and triturated with small water amounts until a blue-grey compound is formed which is difficultly soluble in water. It is immediately filtered and water-washed until the filtrate becomes colourless, and then dried in the air.

Analysis : $[Cu(C_6H_{13}N_5O)(SCN)_2]$ (350.84) *Calcd.* : Cu, 18.12 ; N_t, 27.95 ; SCN, 33.09 % ;
Found : Cu, 18.11 ; N_t, 27.91 ; SCN, 32.86 %.

XI. — *Diazide-morpholinebiguanide-copper (II).* After trituration of the compound (VI) with KN_3 in a 1 : 2 ratio, by adding small amounts of water a green-grey compound is formed which hardly dissolves in water. It is immediately filtered, washed with water until the filtrate becomes colourless and then dried in the air.

Analysis : $[Cu(C_6H_{13}N_5O)(N_3)_2]$ (318.72) *Calcd.* : Cu, 19.95 ; N_t, 48.35 % ;
Found : Cu, 19.81 ; N_t, 48.55 %.

Preparation of morpholinebiguanidonium salts

XII. — *Tetrachlorocuprate (II) of morpholinebiguanidonium.* The suspension formed by compound (VI) in absolute ether is treated in a grinding installation, with dry, gaseous hydrochloric acid, by using a reflux cooler for the steady ether reflux. The change in the colour from blue to yellow indicates the end of the reaction. The same compound may be obtained by the evaporation of the alcoholic filtrate in the synthesis of compound (VI). The yellow crystals obtained by one of the above methods, are filtered, washed with very small amounts of absolute alcohol and then with absolute ether, and dried in vacuum. The compound is very stable in solid state but decomposes in water.

Analysis : $(C_6H_{15}N_5O)[CuCl_4]$ (378.51) *Calcd.* : Cu, 21.14 ; Cl, 37.47 ; N, 18.50 % ;
Found : Cu, 21.01 ; Cl, 37.54 ; N, 18.47 %.

XIII. — *Tetrabromocuprate (II) of morpholinebiguanidonium.* The concentrated alcoholic solution obtained by dissolving $CuBr_2$ and morpholinebiguanide hydrochloride in a 1 : 1 ratio, is treated with HBr (d = 1.49) until the solution becomes deep violet and is then left in vacuum until crystals appear. The dark violet compound is filtered, washed with very small amounts of absolute alcohol and absolute ether, and dried in vacuum.

Analysis : $(C_6H_{15}N_5O)$ $[CuBr_4]$ (556.35) *Calcd.* : Cu, 11.69 ; Br, 57.46 ; N, 12.59 % ;
Found : Cu, 11.65 ; Br, 57.32 ; N, 12.36 %.

The copper determination in these compounds has been effected as $[CuPy_2(SCN)_2]$ after decomposition with H_2SO_4 and H_2H_2 (for the molybdate the separation method with tartaric acid [9] has been applied). The nitrogen has been determined in all compounds by microcombustion. For compound (I) the electric conductivity has been performed after Kohlrausch's method, by means of a cathodic oscillograph TESLA. The visible and UV-spectra have been obtained with a VSU_1 spectrophotometer in the 1000—400 nm and 400—220 nm range using as solvent methanol; the concentrations of the solutions were 10^{-3} M—10^{-5} M. The IR-spectra have been recorded with a UR—10 Zeiss-Jena spectrophotometer by using the technique of pelleted powders.

---

[9] GH. SPACU and C. GHEORGHIU, *Studii și Cercetări Chim. Acad.*, **2**, 7 (1954).

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 31—36 (1967)

HYDROLYSE VON BERYLLIUMOXALATEN

C. DRĂGULESCU, P. TRIBUNESCU und I. MENESSY

von der Fakultät für Industrie-Chemie an der Technischen Hochschule, Timișoara, str. Bocșa, 6

Eingegangen am 28. Juli 1966

Es werden auf pH-metrischem Wege die Hydrolysegleichgewichte der in wäßrigen Lösungen enthaltenen Be^{2+}- und $C_2O_4^{2-}$-Ionen untersucht. Die Ergebnisse beweisen, daß sich außer BeC_2O_4 auch ein Hydrokomplex $Be_3(C_2O_4)_3(OH)_3^{3-}$ mit der Stabilitätskonstante 2.10^{43} bildet.

Im Rahmen früherer Arbeiten [1, 2] über Berylliumoxalate zeigten wir, daß die Abhängigkeit ihrer Eigenschaften vom pH-Wert in wäßrigen Lösungen durch die Bildung von löslichen basischen Oxalaten erklärt werden kann.

Um diese Hypothese in vorliegender Arbeit zu prüfen, verfolgten wir auf pH-metrischem Wege die Neutralisierung einiger Lösungen, die Be^{2+} in Konzentrationen zwischen $4-16.10^{-3}$ m in Gegenwart von $C_2O_4^{2-}$ bei einer Ionenstärke von 0,3 ($NaNO_3$) enthielten.

Die Messungen wurden mit einem pH-Meter MV 11 mit Glaselektrode durchgeführt. Die Berylliumlösungen wurden aus $(NO_3)_2Be$ *puriss* Serva erhalten.

Die Fällungskurven der Metallhydroxyde in Gegenwart einiger komplexierender Substanzen zeigen eine Verschiebung der Pufferbereiche zu höheren pH-Werten gegenüber denjenigen, die in nichtkomplexierenden Medien erzielt wurden, infolge der Konzentrationsverminderung der freien Metallionen durch Komplexierung. Diese Kurven erlauben die Bestimmung des pH-Wertes beim Beginn der Fällung und folglich auch die Berechnung des Löslichkeitsprodukts des Hydroxydes in Abwesenheit einer komplexierenden Substanz und der Stabilitätskonstanten (in Anwesenheit derselben). [3, 4]

Die Titrationskurven des Berylliums weisen sowohl in Abwesenheit als auch in Anwesenheit von $C_2O_4^{2-}$ (Abb. 1) bei einem Verhältnis [Be] : [NaOH] = 1 : 1 eine Inflexion auf, wonach die Fällung von $Be(OH)_2$

---

[1] C. Drăgulescu, P. Tribunescu und I. Menessy, *Studii și Cercetări Ști. Chim., Baza de cercetări Ști. Timișoara*, **9**, 197 (1962).

[2] C. Drăgulescu, P. Tribunescu und I. Menessy, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 407 (1965).

[3] S. Lacroix, *Bull. Soc. chim. France*, **14**, 409 (1947).

[4] S. Lacroix, *Bull. Soc. chim. France*, **14**, 408 (1947).

beginnt. Die Verschiebung des Pufferbereiches in Gegenwart von $C_2O_4^{2-}$ gegenüber der Kurve jener Lösungen, die nur $Be(NO_3)_2$ enthalten, ist jedoch viel größer als der Stabilität von BeC_2O_4 entsprechen würde, was beweist, daß sich in der Lösung ein Hydroxokomplex bildet. Unter Berücksichtigung der Inflexion beim Verhältnis [Be] : [NaOH] = 1 : 1 kann letzteres als $Be_n\,(C_2O_4)_m\,(OH)_n$ formuliert werden.

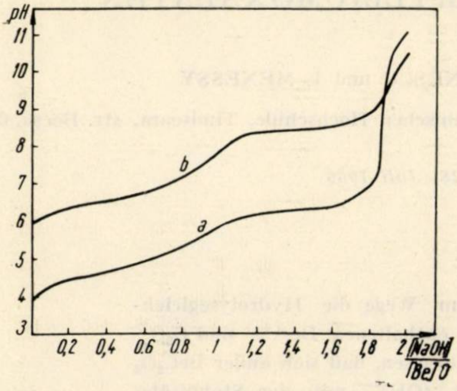


Abb. 1— Titrationskurven der Lösungen, die a, $[Be]_0 = 8.10^{-3}$ m ; b, $[Be]_0 = 8.10^{-3}$ m $[C_2O_4]_0 = 8.10^{-2}$ m enthalten.

Die Hydrolyse des Berylliumions war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen.[5-8] Gemäß diesen Ergebnissen kann als feststehend gelten, daß Berrylium in wäßrigen Lösungen sich in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Konzentration zwischen Be^{2+}, Be_2OH^{3+} und $Be(OH)_3^{3+}$ verteilt findet. In Lösungen mit einer Berylliumkonzentration von $2-50.10^{-3}$ m bestehen die im Gleichgewicht befindlichen Formen Be^{2+} und $Be_3(OH)_3^{3+}$; folglich :

$$[Be]_0 = [Be^{2+}] + 3\ [Be_3(OH)_3].$$

Wird der Ausdruck der Stabilitätskonstante von $Be_3(OH)_3^{3+}$ verwendet

$$\beta_{33} = \frac{[Be_3(OH)_3]}{[Be]^3\,[OH]^3} = 1{,}53.10^{34}\ ^{8}$$

so verwandelt sich obige Beziehung in

$$[Be]_0 = [Be^{2+}] + 3\beta_{33}\,[Be]^3\,[OH]^3.$$

Verwendet man den Ausdruck des Löslichkeitsprodukts

$L = [Be].[OH]_i^2$ wo $[OH]_i$ = die Konzentration [OH],

so erhält man im Fällungspunkt :

$$[Be]_0 = \frac{L}{[OH]_i^2} + \frac{3\beta_{33}\,L^3}{[OH]_i^3}.$$

Wird der Wert des Löslichkeitsprodukts von $Be(OH_2)$ nach dieser Beziehung berechnet, so erhält man mit Hilfe unserer Versuchsergebnisse $L = 1{,}7.10^{-20}$ in guter Übereinstimmung mit den Daten der Fachliteratur, was eine Bestätigung der genauen Festsetzung des pH-Wertes des Fällungsbeginns darstellt.

---

[5] H. Kakihana und L. G. Sillen, *Acta. Chem. Scand.*, **10**, 985 (1956).
[6] B. Carell und A. Olin, *Acta. Chem. Scand.*, **15**, 875 (1961).
[7] B. Carell und A. Olin, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 2357 (1962).
[8] F. Bertin, G. Thomas und J. C. Merlin, *Compt. Rend.*, **260**, 1670 (1965).

In Gegenwart von $C_2O_4^{2-}$ können neben den durch die Hydrolyse des Berylliums hervorgegangenen Formen, die sich im Gleichgewicht befinden, auch BeC_2O_4 und $Be_n(C_2O_4)_m(OH)_n$ vorhanden sein, folglich:

$$[Be]_0 = [Be^{2+}] + [BeC_2O_4] + 3[Be_3(OH)_3] + n[Be_n(C_2O_4)_m(OH)_n] \qquad (1)$$

Im Fällungspunkt:

$$[Be^{2+}] = \frac{L}{[OH]_i^2} \quad [Be_3(OH)_3] = \frac{L^3\beta_{33}}{[OH]_i^3}$$

$$[BeC_2O_4] = [Be][C_2O_4]\beta_{BeC_2O_4} = \frac{L\beta_{BeC_2O_4}}{[OH]_i^2}\,[C_2O_4].$$

Nimmt man für $[C_2O_4]$ den Höchstwert, also die Gesamtkonzentration des Oxalats in der Lösung, so erhält man:

$$\frac{[BeC_2O_4]}{[Be]_0} = \frac{L\beta_{BeC_2O_4}}{[OH]_i^2} \times \frac{[C_2O_4]_0}{[Be]_0}.$$

Ersetzt man in diesen Ausdrücken $L = 1{,}7.10^{-20}$ $\beta_{33} = 1{,}53.10^{34}$ $\beta_{BeC_2O_4} = 1{,}8.10^3$,[2] so erhält man unter unseren Arbeitsbedingungen $\left(\text{in welchen } [OH]_i \approx 10^{-7} \text{ und } \frac{[C_2O_4]_0}{[Be]_0} \approx 6\right)$

$$[Be^{2+}] = 1{,}7.10^{-6},\ [Be_3(OH)_3] = 10^{-5}\frac{[BeC_2O_4]}{[Be]_0} = 1{,}83.10^{-2}.$$

Weil $[Be]_0$ zwischen $4-16.10^{-3}$ m enthalten ist, ergibt sich, daß in der Beziehung (1) für die pH-Werte $\geqslant 7$ $[Be^{2+}]$, $[Be_3(OH)_3]$, $[BeC_2O_4]$ gegenüber der Gesamtkonzentration innerhalb einer größtmöglichen Fehlergrenze von 2% vernachlässigt werden kann; die Beziehung wird dann:

$$[Be]_0 = n\,[Be_n(C_2O_4)_m(OH)_n]. \qquad (2)$$

In ähnlicher Weise erhält man für die Bilanz des Oxalats:

$$[C_2O_4]_0 = [C_2O_4] + m[Be_n(C_2O_4)_m(OH)_n] \text{ und}$$

$$[C_2O_4]_0 = [C_2O_4] + \frac{m}{n}[Be]_0. \qquad (3)$$

Die Unstabilitätskonstante des Hydroxokomplexes hat die Form:

$$K = \frac{[Be]^n\,[C_2O_4]^m\,[OH]^n}{[Be_n\,(C_2O_4)_m\,(OH)_n]}.$$

Wird nun [Be] durch eine Funktion von L ersetzt, erhält man unter Berücksichtigung der Beziehungen (2) und (3):

$$K = \frac{nL^n\left([C_2O_4]_0 - \frac{m}{n}Be_0\right)^m}{[OH]_i^n\,[Be]_0} = \frac{nL^n\left[\frac{[C_2O_4]_0}{[Be]_0} - \frac{m}{n}\right]^m \cdot [Be]_0^{m-1}}{[OH]_1^n}. \qquad (4)$$

Durch Logarithmierung der Beziehung (4) erhält man:

$$\log K = \log n + n \log L + m \log \left(\frac{[C_2O_4]_0}{[Be]_0} - \frac{m}{n} \right) +$$

$$+ (m - 1) \log [Be]_0 - n \log [OH]_i$$

oder

$$p[Be]_0 = \frac{n}{m-1} pOH + \frac{n \log L + m \log \left(\frac{[C_2O_4]_0}{[Be]_0} - \frac{m}{n} \right) + \log n - \log K}{m-1} . \qquad (5)$$

Aus der Überprüfung der Beziehung (4) geht hervor, daß im Falle der Bildung eines monoxalischen Komplexes in der Lösung ($m = 1$), der dem Fällungsbeginn entsprechende pH-Wert unabhängig von der Gesamtverdünnung sein muß $\left(\frac{[C_2O_4]_0}{[Be]_0} = \text{konst. und } [Be]_0 \text{ veränderlich} \right)$.

Wenn $m \neq 1$, dann muß die Veränderung von pOH_i in Abhängigkeit von $[Be]_0$ bei einem konstanten Verhältnis

$$\frac{[C_2O_4]_0}{[Be]_0}$$

linear sein, unter der Bedingung, daß im beobachteten Konzentrationsbereiche sich eine einzige Komplexverbindung bildet.

In Abbildung 2 wird die Veränderung von pOH_i in Abhängigkeit von der Berylliumkonzentration dargestellt. Wie aus der Abbildung ersichtlich, ist die Veränderung linear mit einem Gefälle $\frac{n}{m-1} = \frac{3}{2}$.

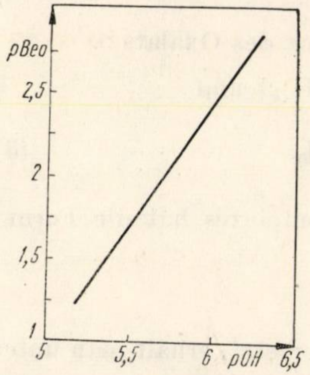


Abb. 2 — Abhängigkeit des pOH_i von der Gesamtverdünnung $\frac{[C_2O_4]_0}{[Be]_0} = 6$

Diese Beziehung führt zu Lösungspaaren, von welchen das meist wahrscheinliche $n = 3$, $m = 3$ ist. Mit diesen Werten kann aus der Ordinate b beim Nullpunkt K ermittelt werden

$$b = -6{,}75$$

$$\log K = \overline{44}{,}83 \quad K = 6{,}8 \cdot 10^{-44}.$$

Um die geeignete Wahl der Werte m und n zu prüfen, wurde der pH-Wert des Fällungsbeginns bei einer Reihe von Lösungen bestimmt, die Beryllium in konstanter Konzentration von $8 \cdot 10^{-3}$m und $C_2O_4^{2-}$ in veränderlichem Überschuß enthielten.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Die gute Übereinstimmung der für K erhaltenen Werte weist auf die Richtigkeit der vorgeschlagenen Formulierung hin.

Tabelle 1

Abhängigkeit des pOH_i von der $C_2O_4^{2-}$ Konzentration

$[C_2O_4]_0$	pOH_i	K
2.10^{-2}	6,25	$1{,}8.10^{-44}$
3.10^{-2}	6,10	$4{,}0.10^{-44}$
4.10^{-2}	5,90	$3{,}1.10^{-44}$
5.10^{-2}	5,85	$4{,}9.10^{-44}$
8.10^{-2}	5,70	$8{,}6.10^{-44}$

$K_m = 5\cdot 10^{-44}$

Auf Grund der erzielten Ergebnisse kann die Verteilung des Berylliums zwischen den im Gleichgewicht befindlichen Formen in Abhängigkeit vom pH-Wert nach folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$[Be]_0 = [Be^{2+}] + [BeC_2O_4] + 3[Be_3(OH)_3] + 3[Be_3(C_2O_4)_3(OH)_3]$$

$$[C_2O_4]_0 = [C_2O_4]\alpha_H + [BeC_2O_4] + 3[Be_3(C_2O_4)_3(OH)_3]$$

$$\alpha_H = 1 + \frac{[H^+]}{6{,}1\cdot 10^{-5}} + \frac{[H^+]^2}{4\cdot 10^{-6}}.$$

Aus der Überprüfung der Gleichungen geht hervor, daß die Gleichgewichte des Systems außer vom pH-Wert auch von dem Verhältnis der Konzentrationen der Komponenten und von der absoluten Konzentration derselben abhängen.

In Abbildung 3 wird die berechnete Verteilung für den Fall gezeigt, wenn $[Be]_0 = [C_2O_4]_0 = 10^{-2}$ m.

Wie bereits erwähnt, wurden auch in früheren Arbeiten Hinweise über die Bildung einiger Hydrokomplexe in den Systemen $Be^{2+} - C_2O_4^{2-} - H_2O$ erhalten. Einer dieser Hinweise geht aus der Bestimmung der Veränderung der optischen Absorption ($\lambda = 260$ mμ) des Systems in Abhängigkeit vom pH-Wert hervor.

Diese Veränderung entspricht jener, die ohne jede Hypothese über die Hydrolyse von BeC_2O_4 nur bis zu pH-Werten von ungefähr 4 [Lit.[2] Abb.6] berechnet wurde, hingegen überschreiten die Experimentalwerte beim pH-Wert > 4 die berechneten Werte um vieles.

Die Extinktion der Lösungen, die Berylliumoxalate enthalten, wird von den Formen bestimmt, unter denen das Oxalat

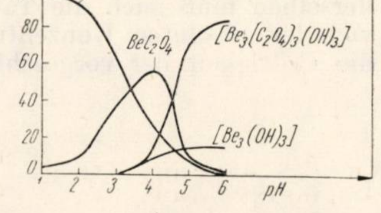


Abb. 3 — Gleichgewichtsdiagramm im System $Be^{2+} - C_2O_4^{2-} - H^+$ für $[Be]_0 = [C_2O_4]_0 = 10^{-2}$ m

sich findet. Bei Berücksichtigung der Bildung eines Hydroxokomplexes wird deren Ausdruck in allgemeiner Form folgender sein :

$$\frac{E}{l} = [C_2O_4]\varepsilon_{C_2O_4} + [C_2O_4H]\varepsilon_{C_2O_4H} + [C_2O_4H_2]\varepsilon_{C_2O_4H_2} + [BeC_2O_4]\varepsilon_{BeC_2O_4} + \\ + [Be_3(C_2O_4)_3(OH)_3]\varepsilon_{Be_3(C_2O_4)_3(OH)_3}. \qquad (6)$$

In Abwesenheit von Beryllium

$$\frac{E_0}{l} = [C_2O_4]\varepsilon_{C_2O_4} + [C_2O_4H]\varepsilon_{C_2O_4H} + [C_2O_4H_2]\varepsilon_{C_2O_4H_2} \qquad (7)$$

Um die Extinktion des Systems in Abhängigkeit vom pH-Wert zu berechnen, ist es notwendig die molaren Extinktionskoeffizienten sämtlicher in Gleichung (6) vorkommender Formen zu kennen.

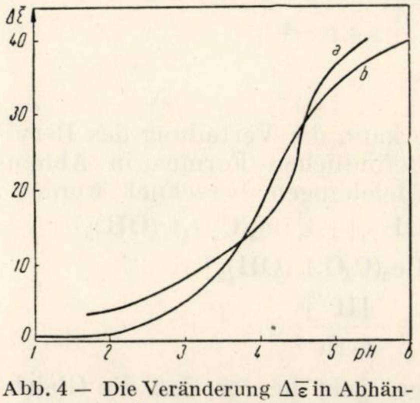


Abb. 4 — Die Veränderung $\Delta\bar{\varepsilon}$ in Abhängigkeit vom pH-Wert :
a, gef. Kurve $[Be]_0 = [C_2O_4]_0 = 1{,}66 . 10^{-2}$;
b, ber. Kurve $[Be]_0 = [C_2O_4]_0 = 1 . 10^{-2}$.

Der molare Koeffizient von $Be_3(C_2O_4)_3(OH)_3$ — $\varepsilon_{Be_3(C_2O_4)_3(OH)_3} = 213$ — wurde durch die Bestimmung der Extinktion bei 260 mμ einiger Lösungen erhalten, welche beim pH-Wert = 6 einen bekannten Oxalatüberschuß enthalten, wenn nach der Gleichung (1) praktisch das gesamte Beryllium im Hydroxokomplex gebunden ist. Die Koeffizienten der anderen Formen — $\varepsilon_{C_2O_4} = 24$; $\varepsilon_{C_2O_4H} = 55$; $\varepsilon_{C_2O_4H_2} = 35$; $\varepsilon_{BeC_2O_4} = 64$ — wurden aus den Daten der Arbeit[2] erhalten.

Da die Experimentalkurve aus [Lit.[2] Abb. 6], die $\Delta E = E - E_0 = f(\mathrm{pH})$ darstellt, für die Konzentration $[Be]_0 = [C_2O_4]_0 = 1{,}66 \cdot 10^{-2}$ m erhalten wurde, die Verteilung jedoch für $[Be]_0 = [C_2O_4]_0 = 10^{-2}$ m berechnet wurde, wird in Abbildung 4 die Veränderung der Funktionen

$$\Delta\bar{\varepsilon} = \frac{E - E_0}{[Be]_0\, l}$$

mit dem pH-Wert dargestellt.

Die gute Übereinstimmung der beiden Kurven (beim Vergleich derselben muß auch die Tatsache beachtet werden, daß die Verteilung von der absoluten Konzentration der Komponenten abhängt) bestätigt die Gültigkeit der vorgeschlagenen Verteilung.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 37—49 (1967)

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE EXTRAKTION DES EISENS AUS SALZSAUREN LÖSUNGEN MIT BUTYLAZETAT. II

C. DRĂGULESCU und R. POMOJE

von der Fakultät für Industrie-Chemie an der technischen Hochschule, Timişoara, str. Bocşa, 6

Eingegangen am 28. Juli 1966

Es wird das Verhalten der salzsauren Eisen(III)-chlorid-Lösungen und die Extraktion des Eisens mit Butylazetat untersucht. Es wurde die Stabilitätskonstante k_4 und die Verteilung der Eisen(III)-chlor-Komplexe bei einer Salzsäurekonzentration bis zu 10 M bestimmt. Der molare Extinktionskoeffizient von $FeCl_4^-$ in Butylazetat wurde für den Bereich $\lambda = 290 - 400$ mμ bestimmt.

In einer früheren Arbeit [1] wurde mit Hilfe der spektrophotometrischen Arbeitsweise auf die Wirksamkeit der Extraktion des Eisens aus salzsauren Lösungen hingewiesen, wobei als Lösungsmittel Butylazetat verwendet wurde. Dieses extrahiert das Eisen nahezu gänzlich aus Lösungen, in denen $HCl \geqslant 6$ M ist.

In vorliegender Arbeit werden die Untersuchungen sowohl der salzsauren Eisenlösungen, als auch der organischen Phase, die das extrahierte Produkt enthält, fortgesetzt.

STABILITÄT DER ZUSAMMENSETZUNG DER SALZSAUREN EISENLÖSUNGEN; GÜLTIGKEIT DES LAMBERT-BEERSCHEN GESETZES

Das Verhalten der salzsauren Eisenlösungen mit einem Gehalt von $[Fe^{3+}] = 1{,}067.10^{-4}$—$1{,}067.10^{-3}$ M und von $[HCl] = 4{,}8$ und 10 M, wurde mit einem Spektrophotometer UNICAM SP.800 beobachtet, wobei eine Küvette von $d = 0{,}2$ cm verwendet wurde.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 und in Abbildung 1 wiedergegeben.

---

[1] C. Drăgulescu und R. Pomoje, *Bul. Şti. Tehn. Inst. Polit. Timişoara*, **10** (24), 35 (1965).

Tabelle 1

Optische Absorption der Lösungen mit einem Gehalt von $[Fe^{3+}] = 1.10^{-4} - 1.10^{-3}$ M und [HCl] = 4 – 8 – 10 M. (Küvette: $d = 0{,}2$ cm)

[HCl] Mol/l	$[Fe^{3+}]$ Mol/l	$E(\lambda = 400$ mμ)	E ($\lambda = 400$ mμ) (nach einer Woche)	E ($\lambda = 350$ mμ)
4	$1{,}067 \times 10^{-4} \times 1{,}0$	0,020	0,020	0,055
	$\times$ 2,5	0,055	0,050	0,145
	$\times$ 5,0	0,105	0,110	0,295
	$\times$ 7,5	0,160	0,160	0,445
	$\times$ 10,0	0,215	0,210	0,595
8	$1{,}067 \times 10^{-4} \times 1{,}0$	0,050	0,050	0,090
	$\times$ 2,5	0,125	0,130	0,220
	$\times$ 5,0	0,250	0,245	0,440
	$\times$ 7,5	0,380	0,380	0,660
	$\times$ 10,0	0,505	0,505	0,880
10	$1{,}067 \times 10^{-4} \times 1{,}0$	0,045	0,040	0,105
	$\times$ 2,5	0,110	0,110	0,275
	$\times$ 5,0	0,220	0,220	0,545
	$\times$ 7,5	0,330	0,330	0,815
	$\times$ 10,0	0,440	0,440	1,075

Aus den obigen Versuchsergebnissen wird ersichtlich, daß in den salzsauren Eisenlösungen sich sofort ein Gleichgewichtszustand einstellt und ihre Zusammensetzung sich in der Zeit nicht ändert. Die Zusammensetzung der Lösungen hängt nicht von der Eisenkonzentration ab, sondern nur von der Konzentration der Salzsäure. Bei gleichbleibender

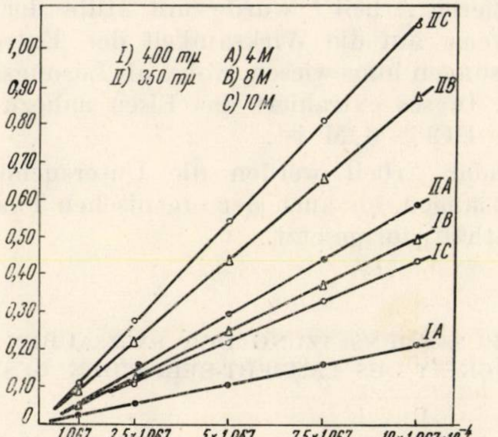


Abb. 1. — Veränderung der optischen Absorption der Lösungen mit [HCl] = 4 ; 8 ; 10 M und $[Fe]_{gesamt} = 1{,}067.10^{-4} - 1{,}067.10^{-3}$ M.

Konzentration der Salzsäure verändert sich die optische Absorption der Lösungen linear mit der Eisenkonzentration. Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes wird bestätigt.

EXTRAKTION VON WASSER UND SALZSÄURE DURCH BUTYLAZETAT

Butylazetat und Wasser lösen sich gegenseitig. Die diesbezüglichen Literaturangaben stimmen nicht überein.[2] Aus diesem Grunde haben wir es als nützlich erachtet, diese Löslichkeit unter den Bedingungen zu untersuchen, in welchen wir die Extraktion des Eisens ausführten, u.zw. wurde 2 Minuten lang durchgeschüttelt, worauf eine Phasentrennung folgte, die nach 5 Minuten vollendet war.

Die von uns durchgeführten Bestimmungen, die auf der Hydrolyse in basischem Medium und der Titration des Überschusses von KOH mit HCl in Gegenwart von Phenolphthalein beruhen, haben für die Löslichkeit von Butylazetat in Wasser bei 25° ein Verhältnis von 1,21 Gewichtsprozenten ergeben.

Die Extraktion des Wassers durch Butylazetat wurde in Gegenwart von Salzsäure mit Hilfe der UR-Spektren untersucht. Es wurde festgestellt, daß in dem Maße, in welchem das Wasser mit Protonen angereichert wird, diese das Wasser fester binden und dessen Extraktion nur in einem geringeren Maße erlauben.

In Abbildung 2 sind die UR-Spektren im Bereiche 3400—3800 cm^{-1} dargestellt, die mit Hilfe eines mit LiF-Prisma versehenen UR-Spektrophotometers erhalten wurden.

Um die Extraktion der Salzsäure aus Lösungen mit [HCl] = 4—10 M durch Butylazetat zu verfolgen, wurde die Säure durch Wasser wieder extrahiert und das Chlorion mit Hilfe der Volhardschen Methode bestimmt. Gleichzeitig wurde auch die gesamte wieder extrahierte Azidität durch Titrieren mit einer KOH-Lösung in Gegenwart von Phenolphthalein bestimmt. Die Versuche haben erwiesen, daß in der organischen Phase außer Salzsäure auch durch Hydrolyse entstandene Essigsäure vorhanden ist.

Während des Durchschüttelns der beiden Phasen findet eine Veränderung des Volumens infolge der wechselseitigen Löslichkeit von Wasser — Butylazetat und des Hydrolysevorgangs statt.

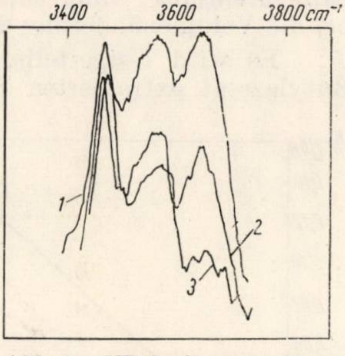


Abb. 2. — UR-Spektren der Butylazetatextrakte aus: 1) Wasser; 2) HCl, 6 M; 3) HCl, 8 M.

Es wurde festgestellt, daß in Lösungen mit [HCl] $<$ 7 M die Extraktion von Salzsäure durch Butylazetat nicht in Betracht gezogen zu werden braucht. (Die wäßrigen, wieder extrahierten Lösungen bilden bei Hinzufügen von $AgNO_3$ n/20 keinen Niederschlag).

---

[2] „Sprav. po rastvor", I, 457. Izd. Akad. Nauk. S.S.S.R., Moskau-Leningrad, 1961.

Tabelle 2 und Abbildung 3 enthalten Angaben über die Extraktion von Salzsäure durch Butylazetat in Abhängigkeit von der Aktivität der Salzsäure in wäßriger Lösung. Es wurden 5 ml Butylazetat mit 5 ml Salzsäurelösung unterschiedlicher Konzentration durchgeschüttelt, wobei die Volumenänderung der Phasen berücksichtigt wurde.

Tabelle 2

Extraktion von Salzsäure aus wässrigen Lösungen in Abhängigkeit von ihrer Aktivität

	1	2	3	4	5	6	7
Konzentration der Salzsäure; Mol/l in der wäßrigen Anfangslösung	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
Volumen der wäßrigen Phase nach dem Durchschütteln	5,10	5,10	5,10	5,15	5,15	5,20	5,40
Konzentration der Salzsäure in Butylazetat $[HCl]_{BA}$; Mol/l	0,0190	0,0250	0,0454	0,0740	0,1228	0,1534	0,1778
Konzentration der Salzsäure in der wäßrigen Phase nach der Extraktion	6,96	7,33	7,80	8,21	8,62	8,83	9,11
Molalität der Salzsäure	8,16	8,55	9,20	9,85	10,45	10,75	11,10
$\gamma_{\pm HCl}$	5,23	6,15	8,20	10,25	12,20	13,30	14,10
a_{HCl}	1822	2763	5690	10100	16500	20550	24420

Es wird festgestellt, daß zwischen der Konzentration der durch Butylazetat extrahierten Salzsäure und der Aktivität der Salzsäure in wäßriger Phase eine lineare Abhängigkeit besteht.

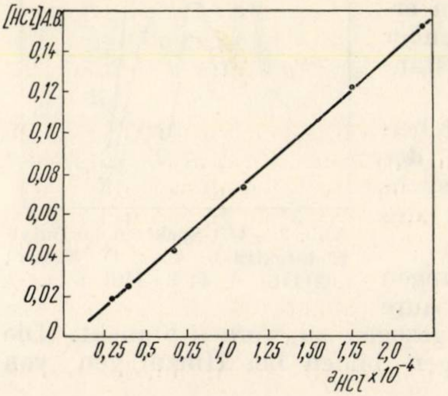


Abb. 3. — Abhängigkeit der Salzsäurekonzentration in Butylazetat von der Aktivität der Salzsäure in der wäßrigen Phase.

VOLUMENÄNDERUNG DER PHASEN BEI DER EXTRAKTION

Die Extraktionen wurden aus 5 ml Lösung mit einem Gehalt von $[Fe^{3+}] = 1{,}037.10^{-4}$ und $[HCl] = 4 - 10$ M mit 5 ml Butylazetat vorgenommen, wobei die Volumenänderung der beiden Phasen in der Zeit, nach 2 Minuten Durchschütteln, verfolgt wurde.

In Tabelle 3 wird die Volumenänderung der beiden Phasen wiedergegeben.

Tabelle 3

Volumenänderung der organischen Phase bei der Extraktion

[HCl] Mol/l	Anfangsvolumen der organischen Phase; ml	Volumen der organischen Phase, ml, nach einem Durchschütteln von 2′ und Aufbewahren von			
		5′	30′	1^h	24^h
4	5,0	5,10	5,10	5,10	5,1
5	5,0	5,05	5,05	5,05	5,05
6	5,0	4,95	4,95	4,95	4,90
7	5,0	4,90	4,90	4,90	4,75
8	5,0	4,90	4,90	4,90	4,70
9	5,0	4,85	4,85	4,80	1,2
10	5,0	4,60	4,60	4,50	—

Es finden wesentliche Volumenänderungen der beiden Phasen vor allem bei großen Salzsäurekonzentrationen und nach einer längeren Zeit statt.

Die Volumenänderungen sind einerseits der wechselseitigen Löslichkeit von Wasser — Butylazetat, andererseits der Hydrolyse von Butylazetat zuzuschreiben.

VERTEILUNG DES EISENS BEI DER EXTRAKTION MIT BUTYLAZETAT

Die Verteilung des Eisens bei der Extraktion aus Lösungen mit Butylazetat, die [Fe^{3+}] = 0,24—0,54 M enthalten, wurde in schwachsauren Lösungen in Gegenwart von Chloriden von Seriakova und Zolotov[3] untersucht, die bei einer Konzentration von [Cl$^-$] = 7 M nachgewiesen haben, daß der Wert des Extraktionskoeffizienten 24 beträgt.

Wir haben die Verteilung des Eisens bei seiner Extraktion mit gleichen Mengen von Butylazetat aus 25 ml Lösung untersucht, die [HCl] = 8 M und [Fe^{+3}] = 1.10^{-4}—1.10^{-3} M enthielt. Das nach der Extraktion der salzsauren Lösung verbliebene Eisen wurde spektrophotometrisch mit Sulfosalizylsäure bei einem pH-Wert von 5,2 unter Bildung von $[Fe(Sal)_2]^-$ bestimmt.

Wir haben uns für eine Extraktion aus Lösungen mit [HCl] = 8 M entschieden, weil sich bei dieser Konzentration verhältnismäßig viel $FeCl_4^-$ bildet (eine Verbindung, die extrahiert wird) und weil die Volumenänderung der Phasen gering ist. Bei einer größeren Salzsäurekonzentration wird die Volumenänderung der Phasen bedeutender, während die Extraktion sich kaum verbessert.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 angeführt.

Aus den obigen Angaben geht hervor, daß im Konzentrationsbereich 1.10^{-4}—1.10^{-3} der Verteilungskoeffizient mit der Konzentration des Eisens in wäßriger Lösung zunimmt.

---

[3] I. V. Seriakova und I. A. Zolotov, *Zhur. neorg. Khim.*, **9/1**, 187 (1964).

Tabelle 4

Extraktion des Eisens mit Butylazetat aus Lösungen mit [HCl] = 8 M

Probe Nr.	1	2	3	4	5
$(C_{Fe})_i$, Mol/l in der Anfangslösung	$1{,}052.10^{-4}$	$2{,}104.10^{-4}$	$5{,}261.10^{-4}$	$8{,}417.10^{-4}$	$1{,}052.10^{-3}$
$(C_{Fe})_a$, Mol/l nach der Extraktion in der wäßrigen Lösung	$4{,}398.10^{-5}$	$5{,}261.10^{-5}$	$4{,}440.10^{-5}$	$4{,}230.10^{-5}$	$3{,}977.10^{-5}$
$(C_{Fe})_0$, Mol/l in Butylazetat	$6{,}12.10^{-5}$	$1{,}578.10^{-4}$	$4{,}817.10^{-4}$	$7{,}994.10^{-4}$	$1{,}013.10^{-3}$
$(C_{Fe})_0/(C_{Fe})_a$	1,39	2,98	10,83	18,90	25,47
% Fe extrahiert	58,1	74,8	91,4	95,0	96,2

MOLARER EXTINKTIONSKOEFFIZIENT VON $FeCl_4^-$ IN BUTYLAZETAT

In der Fachliteratur gibt es Angaben über die Extraktion des Eisens aus salzsauren Lösungen mit organischen Lösungsmitteln als $[FeCl_4]^-$.[4, 5, 6] So hat Friedman [4] Salze vom Typus $M^IM^{III}Cl_4$ ($M^I = K^+$, Cs^+, NH_4^+ und $M^{III} = Al^{3+}$, Fe^{3+}) präpariert und gezeigt, daß ihre Spektren in festem Zustand und in organischen Lösungsmitteln untereinander sehr ähnlich sind. Gleichzeitig hat er ihre Ähnlichkeit mit dem Spektrum der salzsauren Eisenlösung (mit [HCl] = 11,5 M) und dem Spektrum des Extraktes dieser Lösung hervorgehoben.

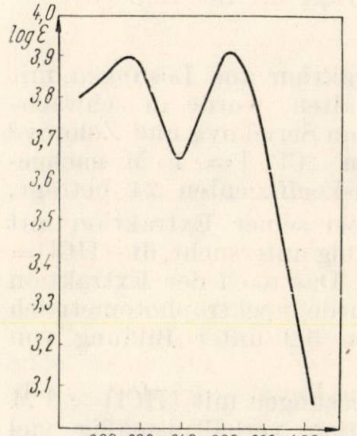


Abb. 4. — Mittelwerte des molaren Extinktionskoeffizienten von FeC_4^- lin Butylazetat.

Unsererseits haben wir den molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{FeCl_4^-}$ in Butylazetat berechnet. Die Butylazetatlösungen mit einem Gehalt an $FeCl_4^-$ wurden durch Extraktion aus Lösungen mit [HCl] = 8 M und unterschiedlichen Eisenkonzentrationen erhalten. Die Konzentration von $FeCl_4^-$ in Butylazetat wurde mit Hilfe von Sulfosalizylsäure nach der Reextraktion des Eisens mit Wasser bestimmt.

In Abbildung 4 sind die erhaltenen Mittelwerte des molaren Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{FeCl_4^-}$ in Butylazetat für $\lambda = 290-400$ mμ dargestellt. Es wurde mit einem Apparat VSU 1 Zeiss-Jena gearbeitet.

---

[4] H. L. Friedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 5 (1952).

[5] H. Specker, M. Cremer und W. Jackwerth, *Angew. Chem.*, **71**, 492 (1959).

[6] I. V. Seriakova, I. A. Zolotov, A. V. Kariakin, L. A. Gribov und M. E. Zubrilina, *Zhur. neorg. Khim.*, **7/8**, 2013 (1962).

BESTIMMUNG DER STABILITÄTSKONSTANTEN : $k_{\mathrm{FeCl}_4^-} = k_4$

Die Untersuchungen der Eisen(III)-chlorid-Lösungen haben ergeben, daß bei (C_{Fe}) = konst. eine Intensivierung der Farbe mit zunehmender Salzäurekonzentration stattfindet, wobei ein Maximum bei [HCl] = 8 M erreicht wird. Ein weiteres Anwachsen der Salzsäurekonzentration führt zu einer Entfärbung der Lösungen.

Die von verschiedenen Autoren durchgeführten spektrophotometrischen Bestimmungen[7-9] haben in wäßriger Salzsäurelösung das Vorhandensein folgender Eisen(III)-chlor-Komplexe angezeigt : $FeCl^{2+}$, $FeCl_2^+$, $FeCl_3$.

Rabinowitch und Stockmayer [9] haben an Hand von Untersuchungen der Eisen(III)-chlorid-Lösungen bei kleinen Salzsäurekonzentrationen ($\leqslant$ 1 M) die Stabilitätskonstanten dieser komplexen Formen bestimmt. Gleichzeitig wurde von ihnen angenommen, daß bei einer Salzsäurekonzentration von 5—8 M die am intensivsten gefärbte Form $FeCl_3$ sich in einem Verhältnis von 50 % bilden würde, wodurch die größte Farbenintensität dieser Lösungen gewährleisetet wird. Die Entfärbung der Lösungen bei größeren Salzsäurekonzentrationen würde denselben Autoren zufolge der Bildung des komplexen, weniger gefärbten Ions $FeCl_4^-$ zuzuschreiben sein.

Die Anwesenheit von $FeCl_4^-$ in Eisen(III)-chlorid-Lösungen und in organischen Extrakten wurde von vielen Autoren hervorgehoben,[3-6, 10-14] aber mit der Bestimmung ihrer Stabilität in wäßrigen Lösungen haben sich nur Gamlen und Jordan [15] befaßt, indem sie die spektrophotometrische Arbeitsweise anwendeten. Marcus benützte dazu die Anionenaustauschmethode.

Gamlen und Jordan[15] setzen voraus, daß bei sehr großen Salzsäurekonzentrationen (> 12 M) in der Lösung nur die Komplexionen $FeCl_3$ und $FeCl_4^-$ vorhanden sind. Aus den Versuchsergebnissen berechnen sie $k_4 = 1{,}05.10^{-2}$ und $k_3 = 0{,}73$ gegenüber dem von Rabinowitch und Stockmayer [9] erhaltenen Wert 0,1. Da die Angaben von Gamlen das experimentelle Verhalten der Eisen(III)-chlorid-Lösungen, vor allem in dem von uns für die Extraktion gewählten Konzentrationsbereich der Salzsäure 6—10 M nicht genügend wiedergeben, haben wir uns entschlossen, k_4 unter Berücksichtigung unserer Beobachtungen zu bestimmen.

Wir haben das Verhalten der Lösungen bei $\lambda = 400$ mµ verfolgt und haben im Einklang mit den Angaben von Rabinowitch festgestellt,

---

[7] A. V. KISS, J. ABRAHAM und I. HEGEDÜS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **244**, 98 (1940).

[8] R. W. DODSON, G. J. FORNEYAND und E. H. SWIFT, *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 2573 (1963).

[9] E. RABINOWITCH und W. H. STOCKMAYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 335 (1942).

[10] A. H. LAURENE, D. E. CAMPBELL, S. E. WIBERLEY und H. M. CLARK, *J. Phys. Chem.*, **60**, 901 (1956).

[11] D. E. CAMPBELL, H. M. CLARK und W. H. BAUER, *J. Phys. Chem.*, **62**, 506 (1958).

[12] M. SPECKER und M. CREMER, *Z. analyt. Chem.*, **167**, 110 (1959).

[13] G. MORRISON und H. FREISER, „Extraktsia v. analit. khimii" (Übers a. d. Engl.), Goskhimisdat, Leningrad, 1960.

[14] L. ERDEY, „A kemiai anal.", Sulyszerinti modszerei I. Budapest, Akad. Kiado, 232, 262, 1960.

[15] G. A. GAMLEN und D. O. JORDAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1435 (1953).

daß bei C_{Fe} = konst. die optische Absorption zunimmt, für [HCl] = = 8 M ein Maximum erreicht und dann, bei größeren Konzentrationen derselben, eine Verminderung der Farbintensität der Lösungen stattfindet.

Das Vorhandensein eines magnetischen Moments von 5,9[4] für $FeCl_4^-$ zeigt an, daß dieses nicht hydratiert bzw. solvatiert ist und folglich dieselbe Struktur sowohl in Wasser als auch in einem organischen Lösungsmittel hat.

Aus diesem Grunde haben wir auch im Wasser den von uns in Butylazetat erhaltenen Wert $\varepsilon_{4\,(\lambda\,=\,400\,m\mu)} = 1500$ angenommen, indem wir voraussetzten, daß dieser sich dem wirklichen Wert mehr nähert als der aus wäßrigen Lösungen erhaltene, wo sich $FeCl_4^-$ zusammen mit niedrigen Komplexen befindet.

Die für $\varepsilon_{FeCl_4^-}$ erhaltenen Werte in N,N-dimethylazetamid[16] sind den von uns für Butylazetat, d.h. in zwei sehr verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen, sehr ähnlich, wodurch die Tatsache bestätigt wird, daß $FeCl_4^-$ nicht solvatiert ist und die Verwendung dieser molaren Extinktionskoeffizienten auch für wäßrige Lösungen berechtigt ist.

Die Versuchsergebnisse wurden mit Hilfe eines Spektrophotometers VSU Zeiss-Jena erhalten.

Wir haben k_4 aus folgender allgemeinen Gleichung der Eisen(III)-chlorid-Lösungen berechnet :

$$\bar{\varepsilon}_{exp} = \frac{\varepsilon_{Fe^{3+}} + \varepsilon_1 k_1 a_{Cl^-} + \varepsilon_2 k_1 k_2 a_{Cl^-}^2 + \varepsilon_3 k_1 k_2 k_3 a_{Cl^-}^3 + \varepsilon_4 k_1 k_2 k_3 k_4 a_{Cl^-}^4}{1 + k_1 a_{Cl^-} + k_1 k_2 a_{Cl^-}^2 + k_1 k_2 k_3 a_{Cl^-}^3 + k_1 k_2 k_3 k_4 a_{Cl^-}^4}$$

wobei wir $\varepsilon_{Fe^{3+}}$ im Zähler und die Zahl 1 im Nenner vernachlässigt haben, da wir bei hohen Aktivitäten des Chlorions gearbeitet hatten.

Es wurden folgende von Rabinowitch und Stockmayer bestimmte Werte verwendet : $k_1 = 30$; $k_2 = 4{,}5$; $k_3 = 0{,}1$ ($\mu = 0$) und $\varepsilon_1 = 128$; $\varepsilon_2 = 155$; $\varepsilon_3 = 3400$ (bei $\lambda = 400$ mμ), neben dem von uns bestimmten Wert $\varepsilon_4 = 1500$.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse angeführt, die von uns unter Verwendung der Versuchsergebnisse von $\bar{\varepsilon}$ erhalten wurden, welche bei Salzsäurekonzentrationen von 8—10 M erzielt worden sind.

Tabelle 5

Bestimmung der Stabilitätskonstante k_4

Salzsäurekonzentration		$\gamma_{\pm HCl}$	a_{Cl^-}	$\bar{\varepsilon}_{exp.}$ (λ = 400 mμ)	k_4
molar	molal				
10,0	12,58	21,88	275,2	2244	$5{,}3 . 10^{-3}$
9,5	11,78	18,02	212,2	2303	$5{,}4 . 10^{-3}$
9,0	11,05	14,93	165,0	2378	$6{,}1 . 10^{-3}$
8,5	10,60	13,18	139,7	2448	$5{,}9 . 10^{-3}$
8,0	9,54	9,83	93,8	2552	$6{,}0 . 10^{-3}$
					$5{,}7 . 10^{-3}$

---

[16] R. S. Drago, R. L. Carlson und K. F. Purcell, *Inorg. Chem.*, **4**, 15 (1965).

Der von uns gefundene Wert nähert sich den von Gamlen und Jordan[15] $1{,}05.10^{-2}$ bzw. den von Marcus[17] $1{,}2.10^{-2}$ erhaltenen Werten.

In unseren, die Aktivitäten der Salzsäure in Lösungen mit $[\mathrm{HCl}] \gg 3\,\mathrm{M}$ betreffenden Berechnungen haben wir die in der Fachliteratur vorhandenen Werte $\gamma_{\pm \mathrm{HCl}}$ verwendet.[18]

In Tabelle 6 wird die Beziehung zwischen den Salzsäurekonzentrationen und den entsprechenden von uns verwendeten Aktivitätskoeffizienten wiedergegeben.

Tabelle 6

Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\pm \mathrm{HCl}}$

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Salzsäurekonzentration	Mol/l	0,01	0,05	0,01	0,50	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	7,50	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
	$\frac{\mathrm{Mol}}{1000\,\mathrm{g\,H_2O}}$	0,01	0,05	0,1	0,506	1,022	2,08	3,15	4,33	5,52	6,80	8,10	8,82	9,54	10,60	11,05	11,78	12,58
$\gamma_{\pm \mathrm{HCl}}$		0,90	0,83	0,79	0,76	0,823	1,03	1,38	1,97	2,86	4,29	6,42	7,97	9,83	13,18	14,93	18,02	21,88

Die Verteilung der Eisen(III)-chlor-Komplexe in Abhängigkeit von der Aktivität des Chlorions in der Lösung, wurde mit Hilfe der von Rabinowitch und Stockmayer[9] bestimmten Stabilitätskonstanten k_1, k_2, k_3 (bei $\mu = 0$) zusammen mit dem von uns bestimmten k_4 berechnet. Es wurde die übliche Gleichung verwendet:

$$\frac{[\mathrm{Fe}]}{[\mathrm{Fe}^{3+}]} = 1 + k_1[\mathrm{Cl}^-] + k_1k_2[\mathrm{Cl}^-]^2 + k_1k_2k_3[\mathrm{Cl}^-]^3 + k_1k_2k_3k_4[\mathrm{Cl}^-]^4$$

---

[17] Y. Marcus, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **12**, 287 (1960); *Chem. Abstr.*, 13822 e (1960).

[18] G. Akerlöf und J. W. Teare, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1855 (1937).

wo wir anstelle der Konzentrationen die Aktivitäten des Chlorions eingeführt haben.

Die berechneten Ergebnisse sind in Tabelle 7 angeführt und in Abbildung 5 dargestellt.

Tabelle 7

Verteilung der Eisen (III)-chlor-Komplexe

			Fe^{3+}	$+ FeCl^{2+}$	$+ FeCl_2^+$	$+ FeCl_3$	$+ FeCl_4^-$
C_{HCl} Mol/l	C_{HCl} Mol/ 1000 g H_2O	a_{Cl^-}	1	$+ k_1a_{Cl^-}$	$+ k_1k_2a_{Cl^-}^2$	$+ k_1k_2k_3a_{Cl^-}^3$	$+ k_1k_2k_3k_4a^4_{Cl^-}$
0,01	0,01	0,009	0,9650	+ 0,0260	+ 0,0090	—	—
0,50	0,05	0,04	0,4137	+ 0,4965	+ 0,0893	+0,0005	—
0,10	0,10	0,08	0,2344	+ 0,5624	+ 0,2015	+0,0017	—
0,50	0,506	0,38	0,0307	+ 0,3499	+ 0,5967	+0,0227	—
1,00	1,022	0,84	0,0077	+ 0,1943	+ 0,7360	+0,0614	+0,0006
2,00	2,08	2,14	0,0012	+ 0,0785	+ 0,7560	+0,1627	+0,0016
3,00	3,15	4,35	0,0001	+ 0,0342	+ 0,6675	+0,2910	+0,0072
4,00	4,33	8,53	—	0,0129	+ 0,5215	+0,4440	+0,0216
5,00	5,52	15,79	—	0,0040	+ 0,3660	+0,5780	+0,0520
6,00	6,80	29,17	—	0,0012	+ 0,2270	+0,6620	+0,1098
7,00	8,10	52,0	—	0,0005	+ 0,1290	+0,6720	+0,1985
7,50	8,82	70,29	—	0,0002	+ 0,0918	+0,6475	+0,2605
8,00	9,54	93,80	—	—	0,0640	+0,6100	+0,3260
8,50	10,60	139,70	—	—	0,0380	+0,5350	+0,4270
9,00	11,05	165,0	—	—	0,0290	+0,5000	+0,4710
9,50	11,78	212,2	—	—	0,0205	+0,4425	+0,5370
10,00	12,58	275,2	—	—	0,0140	+0,3830	+0,6030

Aus den obigen Angaben geht hervor, daß die am intensivsten gefärbte Verbindung $FeCl_3$ sich in der Lösung im größten Maße bei einer Salzsäurekonzentration von 7,0 M befindet, während die weniger gefärbte Verbindung $FeCl_4^-$ bei einer Salzsäurekonzentration von 9,3 M vorherrscht.

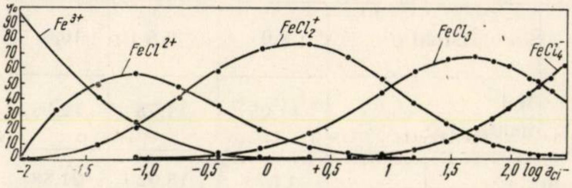


Abb. 5. — Zusammensetzung der Eisen(III)-chlorid-Lösungen in Abhängigkeit von der Aktivität der Chlorionen.

Die Fachliteratur [15] enthält Angaben, die als höchste Komplexform in Eisen(III)-chlorid-Lösungen das Anion $FeCl_4^-$ annehmen.

Eine neuere Arbeit,[19] in der die Bildung der Spektren von Eisenalaunlösungen bei Hinzufügen von Chlorionen verfolgt wird, zeigt, daß sich in der Lösung folgende Komplexe bilden : $FeCl\,(H_2O)_5^{2+}$, $FeCl_2(H_2O)_4^+$, $FeCl_3(H_2O)$ und $FeCl_4^-$. Demnach findet eine Änderung der Struktur von der oktaedrischen zur tetraedrischen statt (in Abhängigkeit von der Chlorionenkonzentration der Lösung).

---

[19] I. I. ANTIPOVA-KARATAEVA, J. A. ZOLOTOV und I. V. SERIAKOVA, *Zhur. neorg. Khim.*, 9/7, 1712 (1964).

Rabinowitch und Stockmayer haben schon 1942 bei der Bestimmung der Stabilitätskonstanten der ersten drei Eisen(III)-chlor-Komplexe gefolgert, daß der große Wert des Verhältnisses k_2/k_3 durch eine Änderung der Struktur erklärt werden könnte. (Siehe Tabelle 8).

Tabelle 8

Stabilitätskonstanten der Eisen(III)-chlor-Komplexe

Form	$k\ (\mu = 0)$	k_n/k_{n+1}	$\log k_n/k_{n+1}$
$FeCl^{2+}$	30	6,6	0,82
$FeCl_2^+$	4,5	45	1,65
$FeCl_3$	0,1	17,5	1,24
$FeCl_4^-$	0,0057		

Der große Wert des Verhältnisses k_3/k_4 weist darauf hin, daß der Übergang von $FeCl_3(H_2O)$ zu $FeCl_4^-$ mit einem großen Energieverbrauch vor sich geht. Diese Tatsache würde den Übergang zu einer regelmäßigen tetraedrischen Struktur im $FeCl_4^-$-Komplex kennzeichnen.

Die tetraedrische Struktur des $FeCl_4^-$-Komplexes ist im Einklang mit dem Werte seines magnetischen Momentes von 5, 9,[4] was 5 nichtgekoppelten *d*-Elektronen entspricht.

Die Hypothese einer regelmäßigen tetraedrischen Struktur von $FeCl_4^-$ ist auch in den Ausführungen der Jahn-Tellerschen Theorie enthalten, nach der für eine d^5-Konfiguration des Zentralions im Falle eines schwachen Ligandenfeldes bei einer Koordinationszahl 4 und gleichen Liganden, die am meisten wahrscheinliche Konfiguration diejenige ist, die größte Symmetrie aufweist.[20]

Unsere, die Werte des mittleren molaren Extinktionskoeffizienten $\bar{\varepsilon}$ betreffenden Berechnungen führen zu Ergebnissen, die in Tabelle 9

Tabelle 9

Experimentelle und berechnete $\bar{\varepsilon}$-Werte der Eisen(III)-chlorid-Lösungen ($\lambda = 400$ mμ)

[HCl], Mol/l	6,0	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10
$\bar{\varepsilon}_{gef.}$	2065	2363	2480	2552	2448	2378	2303	2244
$\bar{\varepsilon}_{ber.}$	2441	2600	2605	2570	2466	2411	2310	2208
$\bar{\varepsilon}$ ber. (Gamlen L)	2520	2487	2450	2410	2355	2325	2295	2255

---

[20] I. B. Bersuker und A. V. Ablov, I. N. Akad. Nauk Mold. S.S.R., Kishinev, 1962, S. 94.

und in Abbildung 6 enthalten sind, zusammen mit den Versuchsergebnissen, die mit einem Spektrophotometer VSU 1 Zeiss-Jena erhalten wurden und den nach den Angaben von Gamlen und Jordan berechneten Werten.

Die obigen Ergebnisse zeigen, daß die von uns berechneten Daten gut mit den experimentellen in einem Konzentrationsbereiche von [HCl] $\geqslant$ 8 M übereinstimmen. Die berechnete Kurve hat ein Maximum bei [HCl] = 7,5 gegenüber der experimentellen Kurve, deren Maximum sich bei [HCl] = 8 M befindet. Im Falle der nach den Daten von Gamlen berechneten Kurve verschiebt sich das Maximum bedeutend.

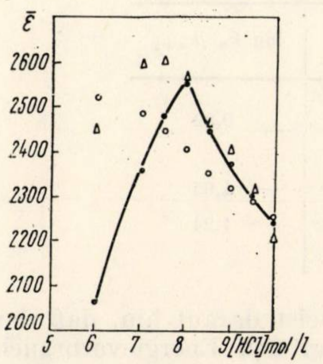


Abb. 6. — Werte des mittleren molaren Extinktionskoeffizienten, $\bar{\varepsilon}$, ($\lambda = 400$ mμ), . . . *gef.*; ΔΔΔ *ber.*; ○○○ *ber.* nach Gamlen.

Um eine berechnete Kurve des mittleren molaren Extinktionskoeffizienten $\bar{\varepsilon}$ zu erhalten, die ein Maximum bei einer Salzsäurekonzentration von 8 M aufweisen soll, mußten wir auch den von Rabinowitch erhaltenen Wert von $\varepsilon_3 = 3400$ durch einen anderen Wert ersetzen.

Unter Berücksichtigung der experimentellen Werte von $\bar{\varepsilon}$ (bei $\lambda = 400$ mμ und [HCl] = = 8 M), haben wir k_4 und ε_3 mit Hilfe eines Systems von zwei Gleichungen aus dem Maximum der Kurve berechnet.

$$\begin{cases} \bar{\varepsilon} = 2552 \\ \dfrac{d\bar{\varepsilon}}{da} = 0 \end{cases}$$

Für $\bar{\varepsilon}$ haben wir folgende von Rabinowitch erhaltenen Daten: $k_1 = 30$; $k_2 = 4{,}5$; $k_3 = 0{,}1$ ($\mu = 0$) und $\varepsilon_1 = 128$; $\varepsilon_2 = 155$ ($\lambda = 400$ mμ), zusammen mit unseren Ergebnissen: $\varepsilon_4 = 1500$ ($\lambda = 400$ mμ) und $\bar{\varepsilon} = 2552$ ($\lambda = 400$ mμ und [HCl] = 8 M) verwendet.

Die von uns erhaltenen Ergebnisse sind: $k_4 = 2{,}9\,.10^{-3}$ und $\varepsilon_3 = 3080$, gegenüber den Werten k_4: $1{,}05\,.10^{-2}$ [15] und $1{,}2\,.10^{-2}$ [17] bzw. ε_3: 3400 [9] und 2760. [15]

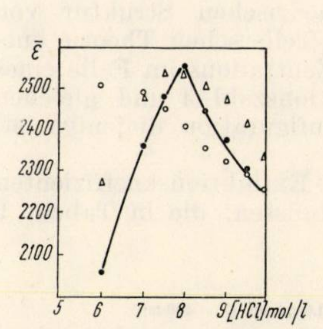


Abb. 7. — Werte des mittleren molaren Extinktionskoeffizienten, $\bar{\varepsilon}$, ($\lambda = 400$ mμ), . . *gef.*; ΔΔΔ *ber.*; ○○○ *ber.* nach Gamlen.

In Abbildung 7 ist die experimentelle Kurve des mittleren molaren Extinktionskoeffizienten , sowie die von uns und die mit den Daten von Gamlen berechnete, dargestellt.

Man beobachtet eine Annäherung der berechneten und der experimentellen Daten beim Maximum, das bei einer Salzsäurekonzentration von 8 M erhalten wird.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

In den Eisen(III)-chlorid-Lösungen stellen sich die Gleichgewichte sofort ein. Ihre Zusammensetzung hängt von der Salzsäurekonzentration ab. Die Eisen(III)-chlorid-Lösungen verhalten sich gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz.

Die Stabilitätskonstante k_4 wurde auf zweierlei Art und Weise bestimmt, wobei folgende Werte erhalten wurden: $k_4 = 5{,}7 . 10^{-3}$ bzw. $k_4 = 2{,}9 . 10^{-3}$ und $\varepsilon_3 = 3080$ ($\lambda = 400$ mμ).

Es wurde die Verteilung der Eisen(III)-chlor-Komplexe bei Salzsäurekonzentrationen bis zu 10 M und die Kurve des mittleren molaren Extinktionskoeffizienten berechnet ($\lambda = 400$ mμ).

Die Salzsäure wird von Butylazetat extrahiert; die Extraktion ist linear abhängig von der Aktivität der Salzsäure in der wäßrigen Lösung.

Der Verteilungskoeffizient bei der Extraktion des Eisens durch Butylazetat nimmt mit der Konzentration des Eisens zu.

Es wurde der molare Extinktionskoeffizient von $FeCl_4^-$ in Butylazetat berechnet und dargestellt.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 37–49 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, 12, 51–62 (1967)

DIE KINETIK DER PEROXYDATION VON SCHILFZELLSTOFF MIT ANWENDUNGEN AUF DEN PFROPFUNGSVORGANG

CRISTOFOR SIMIONESCU und SPIRIDON OPREA

vom Lehrstuhl für natürliche und synthetische Makromoleküle der Polytechnischen Hochschule,
Jassy, Calea 23 August, 22

Eingegangen am 29. August 1966.

Es wird die Peroxydation einiger Cellulosematerialien aus Schilf unter Einwirkung von Ozon studiert, indem man den Einfluß einiger Faktoren wie Ozonisierdauer, Feuchtigkeit des Materials und des ozonisierten Sauerstoffs usw. verfolgt. Die Ergebnisse gestatten die Schlußfolgerung, daß die Anzahl der Peroxyd- und Hydroperoxydgruppen mit der Zunahme der Ozonisierdauer und Feuchtigkeit des Cellulosematerials ansteigt. Ausgehend von dem Gedanken, daß die thermische Zersetzung der peroxydierten Celluloseunterlage homolytisch nach einem Radikalkettenmechanismus verläuft, wird die Auslösung der Pfropfmischpolymerisation einiger Akrylmonomeren (Akrylamid, Akryl- und Metakrylsäure, Akryl- und Metakrylsäuremethyl- und äthylester) im Temperaturbereich von 60–100° dargestellt.

I. EINFÜHRUNG

Ein aktuelles Problem aus dem Bereiche der Makromoleküle betrifft die Abänderung ihrer chemischen Darstellung durch Einführung neuer funktioneller Gruppen, ein Vorgang, der neue Eigenschaften nach sich zieht. Die Methode der Pfropfung von Seitenketten auf verschiedene polymere Träger durch Schaffung von aktiven Zentren entlang dieser Träger erscheint interessant. Die häufigsten Verfahren beruhen auf der Auslösung radikalischer Mechanismen durch Bestrahlungsvorgänge mit verschiedenen energetischen Quellen (γ-, UV-, Röntgenstrahlen, schnellen Elektronen usw.) zersetzende (thermische, mechanische) Vorgänge, Oxydoreduktionen, Kettenübertragung und schließlich durch Einführung von labilen Funktionsgruppen, die geeignet sind durch Zersetzung Makroradikale zu erzeugen. Eine weite Anwendung findet das Verfahren der Schaffung von Peroxyd- oder Hydroperoxydgruppen, durch Oxydation oder Ozonisierung, die unter den Bedingungen thermischer Zersetzung in Gegenwart verschiedener Monomere zu Pfropfungsmischpolymeren führen können.

Landler und Lebel [1] haben auf Grund älterer Forschungen [2, 3] die Veränderung des mit Styrol, Akrylnitril, Vinylacetat, Vinylidenchlorid, usw. gepfropften Vinylpolychlorids studiert, wobei das Ozonisierverfahren angewendet wurde.

Polyäthylen und ataktisches Polypropylen wurden nach denselben Verfahren von Oster, [4] bzw. von Mánasek und Mitarb. modifiziert. [5, 6] Versuche, Polystyrol zu ozonisieren führen wegen sterischer Verhinderungen zu negativen Ergebnissen. Durch Isopropylierung erhält man ein Produkt, welches fähig ist, sich zu peroxydieren und Pfropfmischpolymerisationen auszulösen. [7, 8]

Im Bereiche der Polysaccharide wurden von Kargin und Mitarb.[9–11] Imoto, Kimura und Takitani, [12] Alföldi [13, 14] und Simionescu und Mitarb. [15, 16] Untersuchungen angestellt.

Kargin [10, 11] ozonisierte Stärke in wäßriger Suspension, wobei Sauerstoffperoxyd verwendet wurde; nach 5 Stunden Reaktionsdauer erhielt er ein Produkt, das durch die Anwesenheit von je einer Peroxydgruppe auf 5 Elementargliedern gekennzeichnet ist; er hat zum ersten Male die Fähigkeit der gebildeten Makromoleküle nachgewiesen durch ihre Spaltung die gepfropfte Mischpolymerisation von Vinylmonomeren (Styrol, Metakrylsäuremethylester) auszulösen. Später wurden die Forschungen am selben Polysaccharid wieder aufgenommen und von Imoto und Mitarb. [12] erweitert; diese Forscher haben die Stabilität der gebildeten Makroperoxyde sowie auch einige Pfropfmischpolymerisationsreaktionen in Gegenwart von Metakrylsäuremethylester, Akrylnitril und Vinylchlorid studiert.

Änliche Untersuchungen wurden auch bei Zellstoff eingeleitet,[9, 14, 15] wobei die Fähigkeit der erhaltenen peroxydischen Makroradikale nachgewiesen wurde zu Pfropfungsmischpolymerisationen mit Akrylnitril und

---

[1] Y. Landler und P. Lebel, *J. Polymer. Sci.*, **48**, 477 (1960).

[2] D. Druesedow und C. F. Gibbs, *Natl. Bur. Standards US Circ.* **69**, 525 (1953).

[3] F. H. Sentold und W. E. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 379 (1953).

[4] G. Oster, G. K. Oster und H. Moroson, Bei der „Division of Plastics and Printing Ink. Chemistry" der 132. Zusammenkunft der Amer. Gesellsch. für Chemie vorgelegte Arbeit. N. Y., 1957.

[5] N. Lasar, J. Pawlinez, Z. Mánasek, M. Mitschko und D. Berek, *Vysokomol. Soedinenya*, **3**, 943 (1961).

[6] S. Mánasek, D. Berek, M. Mitschko, N. Lasar und J. Pawlinez, *Vysokomol. Soedinenya*, **3**, 1104 (1961).

[7] D. Metz und R. B. Mesrobian, *J. Polymer. Sci.*, **16**, 345 (1955).

[8] W. Hahn und Lechtenchomer, *Makromol. Chemie*, **16**, 50 (1955).

[9] W. A. Kargin, H. U. Ussmanov und B. T. Aichodzhaew, *Vysokomol. Soedinenya*, **1**, 149 (1959).

[10] W. A. Kargin, P. W. Koslow, N. A. Plate und I. I. Kokorewa, *Vysokomol. Soedinenya*, **1**, 114 (1959).

[11] W. A. Kargin, N. A. Plate und E. P. Rebinder, *Vysokomol. Soedinenya*, **1**, 1547 (1959).

[12] S. Kimura, T. Takitani und M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 2012 (1962).

[13] J. Alföldi und M. Pasteka, *Faserforsch. u. Textiltech*, **14**, 389 (1963).

[14] A. Pikler, S. Suta und J. Alföldi, *Sb. Prac. Chem. Fac. SVST* (*Sloven Vysokey Skoly Tech.*), **2**, 23 (1962).

[15] Cl. Vasiliu, D. Feldman und Cr. Simionescu, *Faserforsch. und Textiltech.*, **14**, 63 (1963).

[16] Cr. Simionescu, D. Feldman und Cl. Vasiliu, *Faserforsch. und Textiltech*, **13**, 70 (1962).

Styrol zu führen. Cellulosederivate von der Art der Benzyl- und Äthylcellulose, die mit Luft in Gegenwart von Auslösern hydroperoxydiert worden waren, [17] wie auch ozonisierte Acetylcellulosen [13, 18] wurden mit Styrol, bzw. Akryl-Metakrylsäure, Vinylidenchlorid usw. gepfropft.

In der vorliegenden Arbeit wird ein kinetisches Studium über die Peroxydation von regenerierter Cellulose (Viskose) durchgeführt, wobei die wichtigsten Parameter festgestellt werden, welche die thermische Zersetzung der labilen Zwischenprodukte, wie auch ihre Eignung zur Auslösung von Pfropfpolymerisation verschiedener im Reaktionsmedium vorhandener Akrylmonomere (Akrylamid, Akrylsäure, Metakrylsäure, Metakrylsäuremethylester und Metakrylsäureäthylester) betreffen.

II. EXPERIMENTELLER TEIL

Regenerierte Cellulose vom Viskosetypus (eine Mischung von Schilf- und Buchenzellstoff) wurde bei Zimmertemperatur in Glasröhren unter Durchleitung eines Stromes von Peroxydsauerstoff (Durchflußmenge 9,5—10 l/h und 1 % Ozongehalt) ozonisiert. Der Peroxydsauerstoff wurde von einem Ozonisator geliefert, welcher im Laboratorium aufgebaut worden war; er wird in Abbildung 1 gezeigt.

Die ozonisierten Proben wurden 6—8 Std. zur vollständigen Entfernung des adsorbierten Ozons entgast; es wurde der Gehalt an Peroxydgruppen nach dem jodometrischen Verfahren festgestellt (Anzahl von Molen Peroxyd/g Polymeres).

Die erhaltenen Celluloseperoxyde und -hydroperoxyde wurden thermisch, im Vakuum und geschlossenen Glasröhren, bei Temperaturen zwischen 60° und 120° behandelt. Die Proben wurden in den verschiedenen Stufen des Vorganges analysiert, wobei ihre Stabilität verfolgt wurde.

Die gebildeten peroxydischen Makroradikale wurden in Prozessen von Pfropfungsmischpolymerisationen verwendet, die bei einer Temperatur von 90° in geschlossenen Glasröhren, mit Akrylmonomeren in wäßr. Lösungen von 5 % für Akrylamid, Akrylsäure und Metakrylsäure sowie in 5 %igen Emulsionen (mittels 0,5 % Natriumoleat für Ester der Metakrylsäure) durchgeführt wurden. Das Polymer-Monomer-Verhältnis ist in allen Fällen gleich 1 : 20. Das Reaktionsgemisch wurde wiederholten Waschungen und Extraktionen unterzogen (36 Std. lang) um unreagierte Monomere und gebildete Homopolymere zu entfernen; zu diesem Zweck wurden spezifische Lösungsmittel verwendet. So wurde im Falle des Akrylamids, der Akryl- und Metakrylsäure das Monomere durch Auswaschen mit Wasser entfernt; bei Metakrylsäuremethyl- und äthylestern verwendete man Benzol. Die zur Abtrennung der gebildeten Homopolymere verwendeten Extraktionsmittel waren: Wasser im Falle von Polyakrylamid und Akrylsäure, Dimethylformamid und Benzol bei Polymetakrylsäure bzw. ihren Estern.

Die gepfropften Mischpolymere wurden durch die Bestimmung der spezifischen funktionellen Gruppen

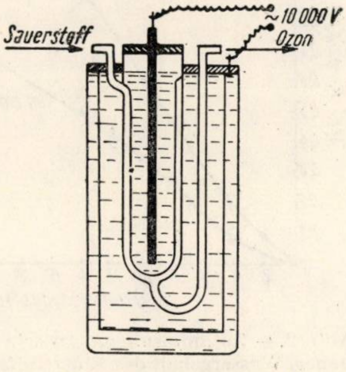


Abb. 1. — Schema eines Laborozonisierapparates.

---

[17] E. GLEASON und V. STANNETT, *J. Polymer. Sci.*, **44**, 183 (1960).

[18] G. O. RADZHENKO, L. S. SLETKINA und T. V. LARINA, *Vysokomol. Soedinenya, Zelliulosy i eie proisvodnye Sb. Statei*, Moskau, 1963, S. 25.

charakterisiert; dies geschah sowohl auf chemischem Wege, wie auch spektrophotometrisch im Infrarotbereich mit KBr-Preßlingen; es wurde ein Apparat Modell Unicam SP-200 verwendet.

III. ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

1. *Ozonisierung*

Die Einführung von Peroxydgruppen in das Cellulose-Makromolekül wurde als Vorgang im Verlauf von 24 Stunden bei Zimmertemperatur untersucht, wobei der Einfluß spezifischer Faktoren festgestellt wurde. Von der Hypothese ausgehend, daß durch die Auflockerung der Struktur der studierten Materialien ein Anwachsen der Zugänglichkeit des Oxydationsmittels an die makromolekülären Ketten stattfindet, wurde der Einfluß der Feuchtigkeit sowohl des ozonisierten Sauerstoffs, als auch des Zellstoffes untersucht. Die Ergebnisse, die den Einfluß der Feuchtigkeit des Sauerstoffs wiedergeben, sind auf Abbildung 2 ersichtlich.

Man beobachtet, daß in beiden Fällen (feuchter und trockener O_2) der Gehalt an Peroxydgruppen, in Molen Peroxyd/g Polymeres ausgedrückt, mit der Dauer der Ozonisierung ansteigt, um höhere, fast zweimal größere Werte, bei Verwendung von feuchtem Sauerstoff zu erreichen. In allen Fällen wurde die Durchflußmenge konstant gehalten (9,5–10 l/h).

Angaben über den Einfluß der Feuchtigkeit des Zellstoffes auf die Bildungsgeschwindigkeit von Peroxyd- und Hydroperoxydgruppen findet man auf Abbildung 3. Wenn die Durchflußgeschwindigkeit und die Ozonisierdauer konstant gehalten werden (9,5–10 l/h und 5 Stunden), beobachtet man, daß bei wachsender Feuchtigkeit eine Anhäufung von Peroxydgruppen stattfindet. Bei einem Gehalt von ungefähr 28–29%

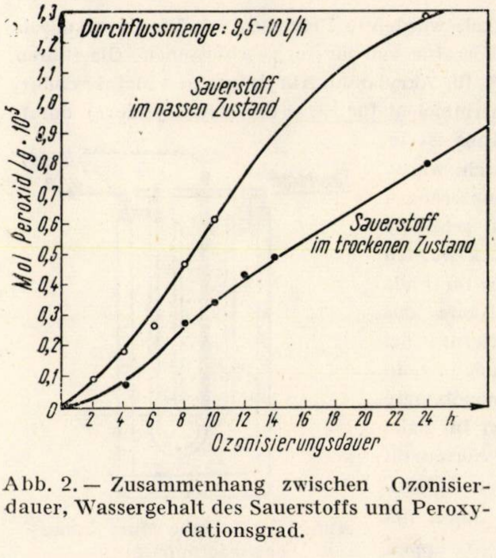


Abb. 2. — Zusammenhang zwischen Ozonisierdauer, Wassergehalt des Sauerstoffs und Peroxydationsgrad.

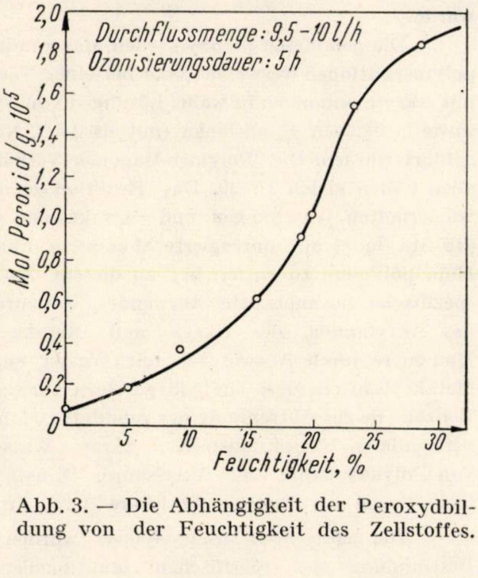


Abb. 3. — Die Abhängigkeit der Peroxydbildung von der Feuchtigkeit des Zellstoffes.

Wasser, steigt die Anzahl der Peroxydgruppen auf $1{,}856 . 10^{-5}$ Mol/g Polymeres, wogegen bei einer Feuchtigkeit von 9,33% nur $0{,}386 . 10^{-5}$ Mol/g Polymeres vorhanden sind; es ergab sich also ein sechsfaches Anwachsen.

2. *Thermische Zersetzung*

Die Thermostabilität peroxydierter Cellulosen wurde sowohl bei Zimmertemperatur und im Licht über große Lagerungszeiten hin, wie auch unter den Bedingungen der thermischen Zersetzung zwischen 60—120° verfolgt.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Thermostabilität von zwei peroxydierten Cellulosen nach 3 bzw. 12 Stunden unter verschiedenen Feuchtigkeitsbedingungen, aber mit ungefähr derselben Anzahl von Peroxydgruppen dargestellt. Man bemerkt, daß bei der ersten Probe, nach einer Aufbewahrung von 5 Tagen der Gehalt an Peroxydgruppen um ungefähr 18% absinkt, während bei der unter härteren Bedingungen ozonisierten Probe, die Zersetzungsgeschwindigkeit verdoppelt wird — was sich durch einen fortgeschritteneren mechanischen Abbau des Faserstoffes erklärt. Bei längeren Aufbewahrungszeiten (30 Tage) ähneln sich die Geschwindigkeiten der thermischen Zersetzung der betreffenden Proben. Ein ähnliches Verhalten wurde von Radzhenko bei Acetylcellulose, [18] von Landler und Lebel bei Vinylpolychlorid, [1] von Imoto und Mitarb. bei Stärke [12] beobachtet.

Tabelle 1

Die Zeitbeständigkeit von bei Zimmertemperatur peroxydierten Cellulosen

Aufbewahrungsdauer Tage	Gehalt an Peroxydgruppen	
	Mole Peroxyd/g Polymer $\times 10^5$	%
Zellstoff mit 20,99% Wassergehalt, 3 Stunden lang ozonisiert		
0	0,905	100,00
5	0,7405	81,82
14	0,456	50,38
30	0,272	30,05
80	0,1931	21,33
Zellstoff mit 14% Wassergehalt, 12 Stunden lang ozonisiert		
0	1,071	100,00
5	0,6855	64,00
11	0,4610	43,04
27	0,2810	26,23
77	0,1216	11,35

Tabelle 2

Zersetzung der Peroxyde in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur

Probe Nr.	Zeitdauer Min.	Temperatur °C	Gehalt an Peroxyden	
			Mole/g×10⁵	%
				100,00
1	—	—	1,066	85,55
	30	60	0,912	75,00
	60	60	0,7995	67,87
	90	60	0,723	53,93
	180	60	0,575	48,69
	270	60	0,519	39,77
	480	60	0,424	
2	—	—	0,910	100,00
	30	80	0,6279	69,00
	60	80	0,462	50,76
	120	80	0,271	29,78
	150	80	0,209	22,97
	210	80	0,143	15,71
	330	80	0,1025	11,26
3	—	—	1,032	100,00
	15	100	0,5985	57,99
	30	100	0,3788	36,70
	60	100	0,2064	20,00
	90	100	0,1015	9,83
	160	100	0,0412	3,99
	180	100	0,0388	3,75
4	—	—	1,091	100,00
	6	120	0,600	54,99
	15	120	0,2816	25,81
	30	120	0,1072	9,82
	45	120	0,0545	4,99
	60	120	0,0335	3,07

Auf Tabelle 2 und Abbildung 4 verfolgt man die thermische Zersetzung der Peroxyde in Abhängigkeit von den Temperatur- und Spaltzeitwerten.

Die erhaltenen Ergebnisse bezeugen das Ansteigen der Geschwindigkeit der thermischen Zersetzung sowohl durch Verlängerung der Dauer wie auch durch Temperaturerhöhung. Beim vergleichsweisen Studium dieser zwei Faktoren wird festgestellt, daß der Wirkungsgrad der Zersetzung hauptsächlich vom Temperaturanstieg bedingt ist. So beobachtet man bei niedrigeren Temperaturen (60°), daß nach 30 Minuten Zersetzung der Gehalt an Peroxydgruppen um 15% fällt, während bei 120° der Vorgang viel rascher vor sich geht und ein Abfallen der Peroxydgruppen um 90% erreicht wird. Es ergibt sich, daß unter den erwähnten Bedingungen die Zerfallgeschwindigkeit ungefähr sechsmal steigt.

Wenn man die Wechselbeziehung zwischen der Umkehrung der Peroxydkonzentration ($1/c$) und der Zerfallszeit graphisch darstellt, so erhält man im Bereiche der Untersuchungstemperaturen lineare Beziehungen, die für Reaktionen zweiter Ordnung charakteristisch sind (Abb. 5). Aus dem Gefälle der erhaltenen Geraden wurde der Wert der Zerfallgeschwindigkeitskonstanten abgeleitet, die später bei der Berechnung der Aktivierungsenergie durch die graphische Darstellung der Arrheniusschen Gleichung verwendet wurden (Abb. 6). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

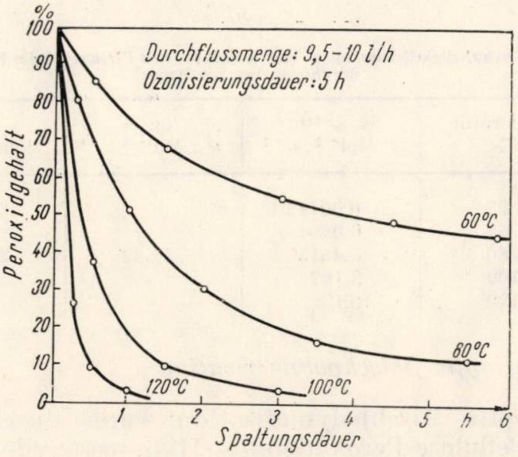


Abb. 4. — Thermische Zersetzung der Peroxyde in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur.

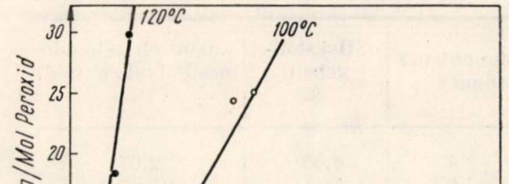


Abb. 5. — Veränderung von 1/c in Abhängigkeit von der Zerfallszeit.

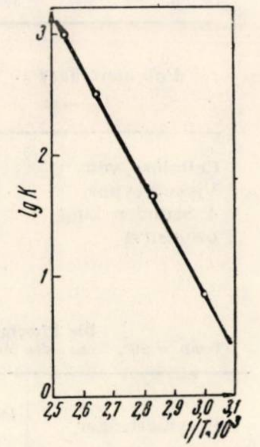


Abb. 6. — Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Peroxydzersetzung von der Temperatur.

Die Arrheniussche Gleichung wird in diesem Falle zu:

$$K = 1{,}68\cdot 10^{15}\cdot e^{-\frac{21.500}{RT}}$$

Tabelle 3

Die Geschwindigkeitskonstanten und Arrheniusscher Parameter beim Prozesse der thermischen Zersetzung

Temperatur °C	$K \times 10^{-2}$ $g.Mol^{-1}.s^{-1}$	log A $g.Mol^{-1}.s^{-1}$	E kcal/Mol
23	0,00112	15,22	21,5
60	0,0694		
80	0,4513		
100	3,187		
120	10,13		

3. *Die gepfropfte Mischpolymerisation*

Die gepfropfte Mischpolymerisation wurde durch die thermische Zersetzung der Cellulose-Peroxyde und -Hydroperoxyde durchgeführt, die man durch Ozonisierung bei einer Temperatur von 90° in Gegenwart von Akrylmonomeren erhalten hatte. Die Versuchsergebnisse, die sich auf die Pfropfung mit Polyakrylamid sowie mit Polyakryl- und Polymetakrylsäuren beziehen, sind in den Tabellen 4—6 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Die Pfropfung von peroxydierter Cellulose mit Polyakrylamid
(Temp. = 90°, Konz. des Monomeren in Wasser 5%, Verhältnis von Polymer/Monomer = 1 : 20)

Polymerträger	Pfropfungsdauer Stunden	Stickstoffgehalt %	Chemisch gebundenes Polyakrylamid %
Cellulose vom Viskosetypus 4 Stunden lang ozonisiert	4	4,35	22,07
	6	5,11	25,90
	8	5,30	26,90
	10	5,40	27,40

Tabelle 5

Die Pfropfung von peroxydierter Cellulose mit Polyakrylsäure
(Temp. = 90°, Konz. des Monomeren in Wasser 5%, Verhältnis von Polymer/Monomer = 1 : 20)

Polymerträger	Pfropfungsdauer Stunden	Gehalt an [COOH]-Gruppen	Chemisch gebundene Polyakrylsäure %
Cellulose vom Viskosetypus 4 Studen lang ozonisiert	4	5,70	9,12
	6	6,86	11,00
	8	7,23	11,58
	10	9,03	14,42

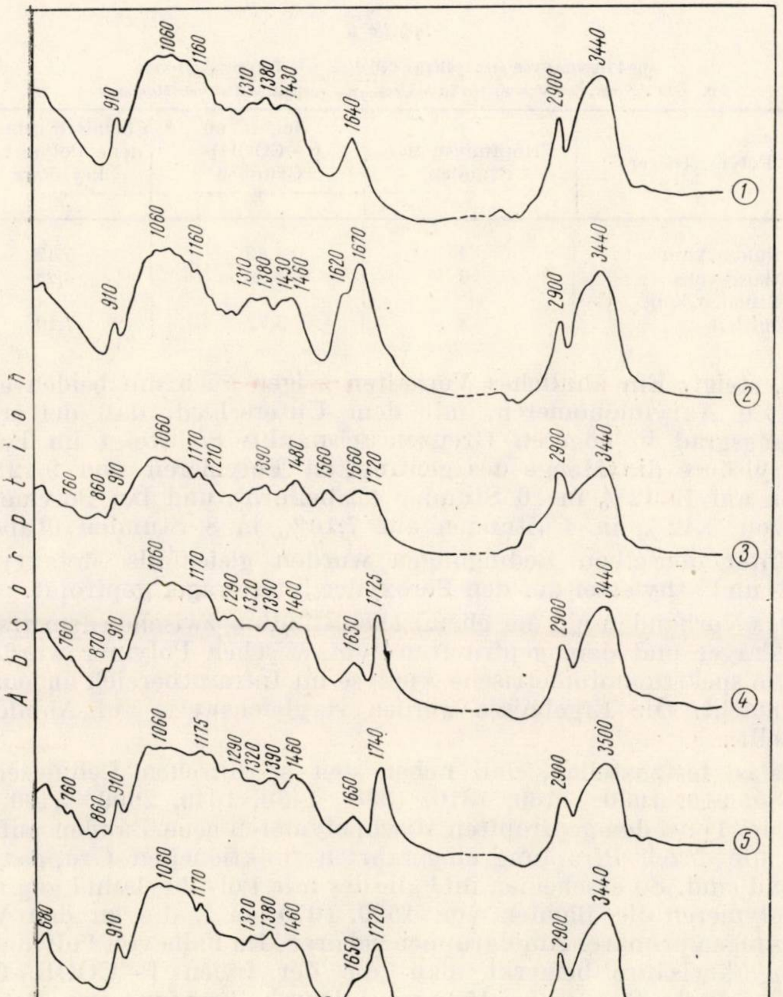


Abb. 7. — Infrarotspektren der Ausgangscellulose im Vergleich mit denen der gepfropften Produkte.

Aus Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß der Pfropfungsgrad des Polyakrylamids, welches durch die Menge des chemisch gebundenen Polymeren ausgedrückt wird, im Verlauf von 4 bis 10 Stunden von 22,07 auf 22,40 % steigt. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die beiden anderen erwähnten Akrylmonomeren, mit dem Unterschied, daß der erreichte Pfropfungsgrad in engeren Grenzen schwankt. So steigt im Falle der Polyakrylsäure die Menge des gepfropften Polymeren von 9,12 % in 4 Stunden auf 14,42 % in 10 Stunden (Tabelle 5), und bei Polymetakrylsäure von 5,42 % in 4 Stunden auf 7,10 % in 8 Stunden (Tabelle 6).

Tabelle 6

Die Pfropfung von peroxydierter Cellulose mit Polymetakrylsäure

(Temp. = 90°, Konz. des Monomeren in Wasser 5%, Verhältnis Polymer/Monomer = 1 : 20)

Polymerträger	Pfropfungsdauer Stunden	Gehalt an [—COOH]-Gruppen %	Chemisch gebundene Polymetakrylsäure %
Cellulose vom Viskosetypus 4 Stunden lang ozonisiert	4	2,83	5,42
	6	3,26	6,24
	8	3,72	7,10

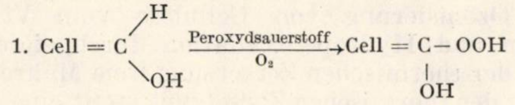
Unter denselben Bedingungen wurden gleichfalls Metakrylsäuremethyl- und äthylester auf den Peroxydcelluloseträger gepfropft.

Das Vorhandensein der chemischen Bindung zwischen dem ursprünglichen Träger und dem gepfropften synthetischen Polymer wurde auch durch die spektrophotometrische Analyse im Infrarotbereich augenscheinlich gemacht. Die Ergebnisse werden vergleichsweise auf Abbildung 7 dargestellt.

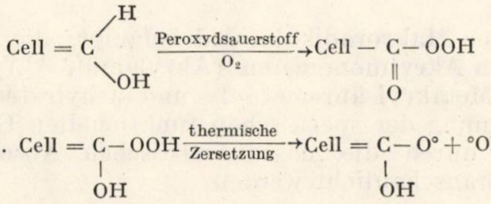
Es ist festzustellen, daß neben den spezifischen Cellulosebanden (670, 680, 910, 1060, 1160, 1310, 1380, 1430, 1640, 2900, 3400 cm^{-1}) (Spektrum 1) bei den gepfropften Mischpolymeren neue Banden auftreten, die für die durch Pfropfung eingeführten funktionellen Gruppen kennzeichnend sind. So erscheinen im Falle des mit Polyakrylamid gepfropften Mischpolymeren die Banden von 1620, 1670 cm^{-1}, die zu den Valenzschwingungen primärer Amidgruppen gehören. Im Falle von Polymetakryl- und Polyakrylsäure bemerkt man die der freien [—COOH]-Gruppe charakteristische Banden bei 1720 cm^{-1}. Durch Pfropfung von Polymetakrylsäuremethyl- und äthylester führt man die Estergruppe ein, welche Valenzschwingungen im Bereich von 1725—1740 cm^{-1} aufweist (Spektren 2—6).

IV. DER MECHANISMUS DES VORGANGES

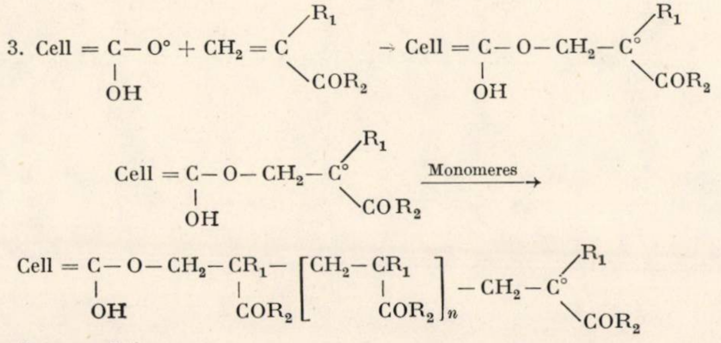
Der Bildungsvorgang von Peroxyd- und Hydroperoxydgruppen geht in dem ozonisierten Cellulose-Makromolekül hauptsächlich bei den primären Hydroxylen vor sich, wobei auch die oxydierende Spaltung der Glukosidbindungen möglich ist, auf die Peroxydation folgt. Die Bildungsweisen dieser Gruppen, wie auch der makroradikale Auslöser der gepfropften Mischpolymerisation können wie folgt schematisiert werden :



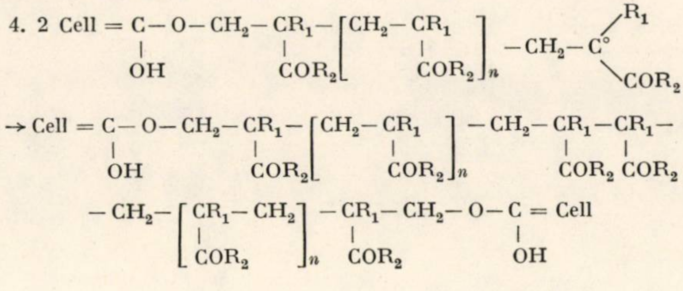
oder



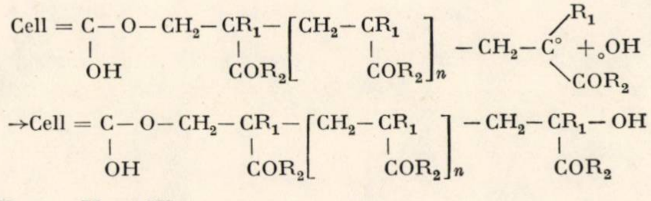
Verlängerung der Kette :



Unterbrechungsreaktion :



oder



wobei : $R_1 = -H, -CH_3$

$R_2 = -NH_2, -OH, -OCH_3, -OC_2H_5$

V. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Durch die Ozonisierung von Cellulose vom Viskosetypus wird ihre Peroxydation und Hydroperoxydation durchgeführt, welche unter den Bedingungen der thermischen Zersetzung freie Makroradikale erzeugt.

Der Vorgang der thermischen Zersetzung stellt eine Reaktion zweiter Ordnung dar, die durch eine Aktivierungsenergie von 21,5 kcal/Mol gekennzeichnet ist.

Die gebildeten Makroradikale sind befähigt, die gepfropfte Mischpolymerisation von Akrylmonomeren (Akrylamid, Akryl- und Metakrylsäure, wie auch Metakrylsäuremethyl- und äthylester) auszulösen, die durch die Bestimmung der spezifischen funktionellen Gruppen und spektrophotometrisch durch die charakteristischen Absorptionsbanden im Infrarotbereich veranschaulicht werden.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 63–73 (1967)

BEHAVIOUR OF INORGANIC IONS ON ION EXCHANGERS AND ON CHROMATOGRAPHIC PAPER, IN ORGANIC SOLVENT-ACID MEDIA. I

ZINC, CADMIUM, MERCURY

AURORA GRIGOROVICI, T. NĂŞCUŢIU, O. CONSTANTINESCU
and MARIA CONSTANTINESCU

Institute for Atomic Physics, Bucharest, P.O.B. 35

Received July 27, 1966

We studied the behaviour of Zn^{2+}, Cd^{2+} and Hg^{2+} ions on ion exchanger resins, Amberlite IRA–400 and Amberlite IR–120, in media of organic solvents and HCl. We used ethyl, iso-propyl, n-butyl, t-butyl alcohols, in a ratio of 1 : 1 with HCl, varying the concentration of the acid from 0.1 to 12 N. The values of distribution coefficients with organic solvent mixtures are greater than with hydrochloric-aqueous solutions, presenting sensible differentiations on anionite, within the range of 0.1–2 N HCl. This range is the most favourable for separating the three ions. In view of establishing the analogies and differences existing in the behaviour of ions on ion exchangers and on chromatographic paper, we compared the variation of distribution coefficients, K_d, with that of the R_f values, determined in the same developing agents.

I. INTRODUCTION

These last years, the use of organic solvents in a mixture with mineral acids as eluant agents in the ionic exchange proved itself very efficient for separating inorganic ions. In such media, the distribution coefficients present sensible changes against eluants agents composed only of aqueous solutions of mineral acids and afford better possibilities for separating different ions.[1–5]

---

[1] N. F. Kember, P. S. Macdonald and R. A. Wells, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 2273.

[2] S. Ionescu, O. Constantinescu and D. Topor, Geneva Conf. P/1424 vol. 28, p. 58 (1958).

[3] M. Constantinescu and co-workers, *Revue de Physique*, **8**, 143 (1963).

[4] Pc. Van Erkelens, *Analyt. Chim. Acta*, **25**, 42 (1961).

[5] J. S. Fritz and T. A. Rettig, *Analyt. Chem.*, **34**, 1562 (1962).

It is interesting to point out the fact that organic solvents, in a mixture with mineral acids are the most frequent developing agents used in paper chromatography.

Among the papers dealing with the behaviour of Zn, Cd and Hg in mixed media on ion exchangers, we quote Berg's and Truemper's work, [6] in which the behaviour of the three ions on anionite in methyl alcohol-HCl was investigated and that of Penciner *and collab.* [7] which study the distribution on equilibrium of these ions on anionite in ethyl alcohol-HCl and LiCl media. Likewise, one can find, in the literature, some studies concerning only the behaviour of Zn and Cd in these media. Thus, Fritz and Pietrzyk [8] determined the distribution coefficients of the two metals, between Dowex 1×8 and aqueous hydrochloric solutions of ethyl and iso-propyl alcohol.

In the present paper we study the distribution of some tracers amounts of zinc, cadmium, and mercury on a cationic exchanger and on an anionic one in mixed media, containing different alcohols (ethylic, iso-propilic, n-butylic and t-butylic) and HCl.

Inasmuch as the same solvents are frequently used for separating inorganic ions by paper chromatography, we determined the behaviour of these ions on chromatographic paper, using the same media as developing agents, pointing to the determination of a possible correlation between the behaviour on ion exchange resins and on chromatographic paper.

At the same time, the possibility of separating the three ions, on ion exchangers as well as on paper, is analysed, using the mixed media considered above.

II. EXPERIMENTAL

Materials : ^{65}Zn (T = 245 days), ^{115}Cd (T = 2.3 days), and ^{203}Hg (T = 47 days) were used as radioactive tracers which were obtained by activating metallic Zn and Cd, and $Hg(NO_3)_2$ Matthey "Specpure", in the reactor of the Institute for Atomic Physics, Bucharest.

The radiochemical purity of radioactive isotopes which were obtained was checked by means of an Intertechnique SA−40 analyser.

We worked with cation exchanger Amberlite IR−120 (Fluka) 100−200 mesh in H-form, and with anion exchanger Amberlite IRA−400, 100−200 mesh in Cl-form. As for the paper chromatography we used Whatman paper No. 1.

The following were used : HCl *p.a.* U.C. Turda, ethyl alcohol *p.a.* "The Reagent"-Bucharest, iso-propyl alcohol *p.a.* U.C.B., *n*-butyl alcohol *p.a.* Merck, and t-butyl alcohol *p.a.* U.C.B.

Procedure

1. *Determination of distribution coefficients.* In case of miscible mixtures of alcohol-acid, samples of 0.1 g of dry resin each, were stirred in sealed flasks at room temperature for 24 hours (enough for attaining the equilibrium) with 5 ml of solutions containing 0.5 ml

---

[6] E. W. Berg and J. T. Truemper, *Analyt. Chem.*, **30**, 1827 (1958).

[7] J. Penciner, I. Eliezer and Y. Marcus, *I. A. 1029,* Israel Atomic Energy Commission (1965).

[8] J. S. Fritz and D. J. Pietrzyk, *Talanta*, **8**, 143 (1961).

of $\sim 10^{-5}$ M metallic chloride and 4.5 ml of a mixture of 1 : 1 alcohol and HCl, having various normalities ranging from 1–12 N.

In case of immiscible solvents the eluant was obtained by stirring in a separatory funnel some equal volumes of alcohol and HCl, of the desired normality. After stirring the stages were left to separate, using the organic stage only, for determinations. In such cases, the radioactive isotopes, brought to chloride form, were finally dissolved in 0.5 ml of the organic stage of the eluant.

The distribution coefficients were calculated according to the formula :

$$K_d = \frac{A_0 - A}{A} \cdot \frac{\text{g of solvent}}{\text{g of dry resin}}$$

where :

A_0 = the counting rate of a sample of the original solution.

A = the counting rate of a sample of the solution, after the equilibrium was obtained in the presence of the resin.

The measurements of the activities were effected with a Selo type scaler, with an automatic exchanger of samples and mechanical recording, using a window counter.

2. *R_f determinations.* For determining R_f values, ascendent chromatography on Whatman 1 paper was used. The chlorides of the three ions were pipetted on the chromatogram at distances of 2 cm on the start line, being placed at 3 cm from the margin of the paper. After drying, the chromatograms are introduced into a chromatography chamber (Φ = 21 cm ; height = 30 cm) and left 20 hours for conditioning. The same mixtures of organic solvents and HCl were used as developants, which were also used when determining the distribution coefficients. The developing time varied in terms of the nature of solvent, as well as of the acid concentration.

The limitation of the spots, after developing the chromatogram was effected by spraying on the chromatogram a 5% quinalizarin solution in ethyl alcohol or by measuring the distribution of the radioactivity along the chromatogram.

3. *Separation.* When separating the three cations we used glass columns of Φ = 0.4 cm containing 0.25–0.5 g Amberlite IRA–400 in Cl-form, and as eluant agents, mixtures containing organic solvent, in a HCl ratio of 1 : 1 for convenient normalities in view of the separation, deduced from the variation of the distribution coefficients with the acid. The flow rate on elution, ranged from 0.1–0.4 ml/mm the concentration of the ions within he eluant being observed by measuring the activity of the samples. The purity of this sepaation was checked by γ-spectrometry measurements.

III. EXPERIMENTAL RESULTS

Zn, Cd and Hg distribution coefficients were determined on cationite Amberlite IR-120, in media which contained HCl in a mixture with different alcohols, such as : ethylic, iso-propylic, n-butylic and t-butylic alcohols.

The variation of the distribution coefficients, K_d, with each of the considered cations, in terms of the normality of the HCl in the 1 : 1 mixture with different alcohols that were used, is given in figure 1.

For comparison, in each case, K_d values were also represented in HCl media, without any organic solvent, determined under the same conditions.

Using the same media and working under similar conditions, the distribution coefficients of Cd, Zn and Hg were determined on the anionite Amberlite IRA-400.

In figure 2 it is given the variation of these coefficients with Zn and Cd, as a function of the acidity of the medium, for the different alcohols which were used. As for Hg, it presents beginning even with 0.1 N HCl in a mixture of 1 : 1 with the considered alcohols, very great values of the distribution coefficients that remain approximately constant in the whole field of acidities under consideration.

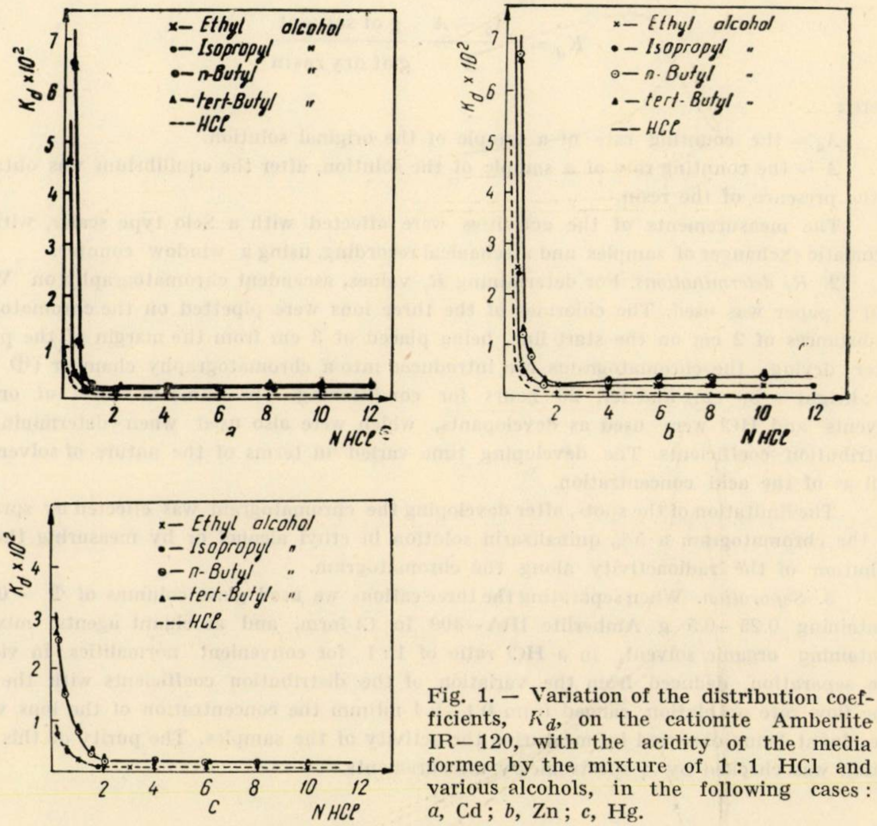


Fig. 1. — Variation of the distribution coefficients, K_d, on the cationite Amberlite IR—120, with the acidity of the media formed by the mixture of 1 : 1 HCl and various alcohols, in the following cases: *a*, Cd; *b*, Zn; *c*, Hg.

Likewise, the R_f values were determined for the three considered ions, using as developants the same media as with the ionic exchange, the experimental results obtained being graphically represented in figure 3.

By considering the variation of the distribution coefficients in terms of the acidity of the three ions, for each alcohol apart, on the anionite (fig. 4), the best conditions could be chosen for separation. Inasmuch as Hg presents in all the considered cases, very great K_d values, they were no more plotted, when choosing the best conditions for separation under these circumstances the important part being played by the behaviour of zinc and cadmium.

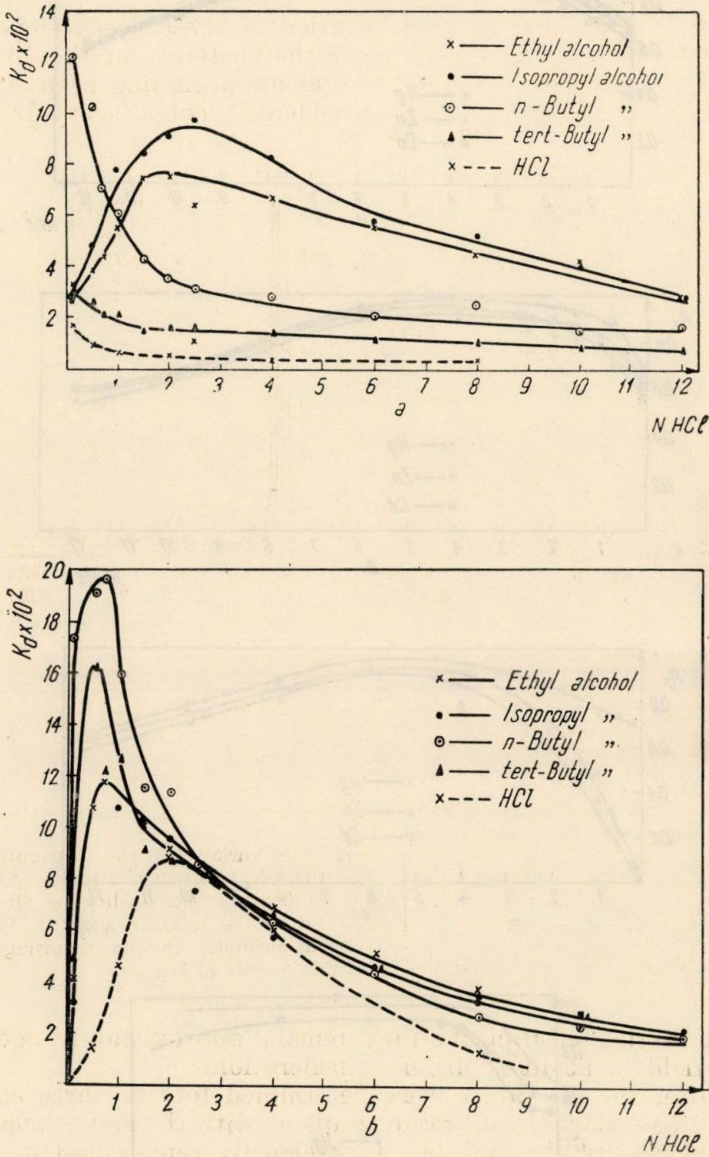


Fig. 2. — Variation of the distribution coefficients of Cd (*a*), and Zb (*b*), on the anionite Amerlite IRA-400, as a function of the acidity of the medium formed by the mixture of 1 : 1 HCl and various alcohols (ethyl, iso-propyl, n-butyl and t-butyl alcohols).

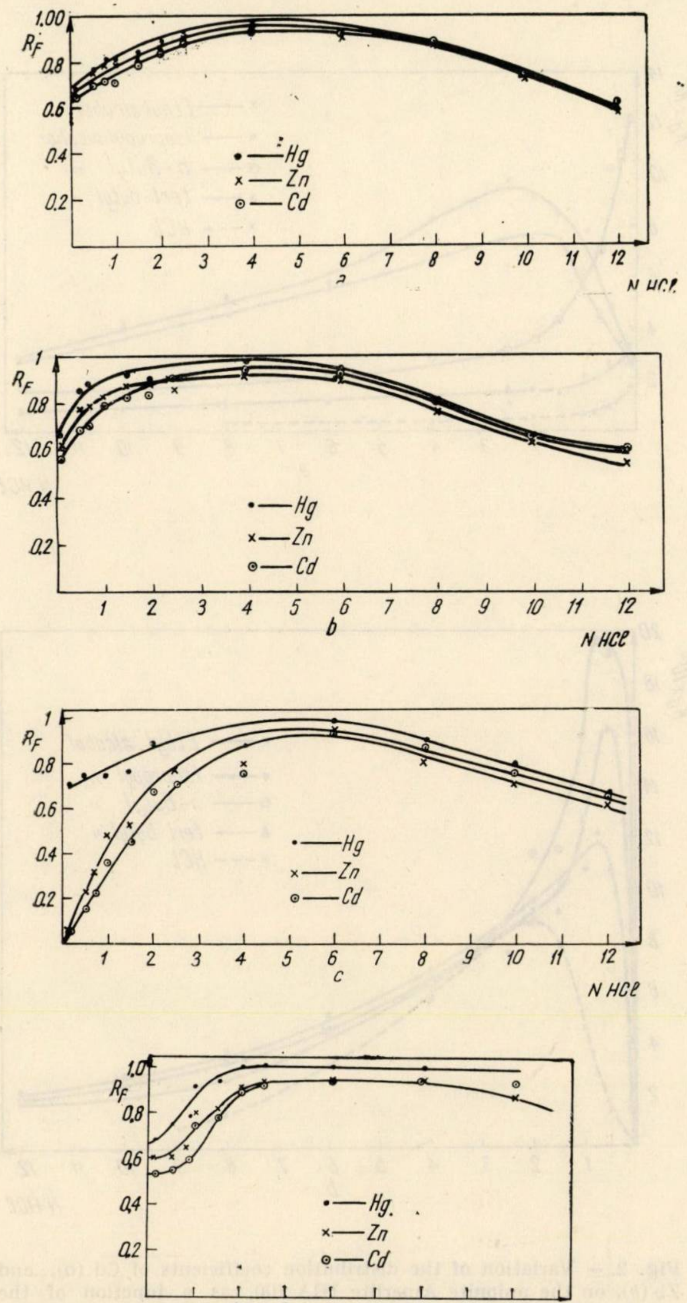


Fig. 3. — R_f dependence of Cd, Zn and Hg on the acidity of the developant for different solvents, such as: *a*, ethyl-alcohol; *b*, iso-propyl alcohol; *c*, n-butyl alcohol; *d*, t-butyl alcohol.

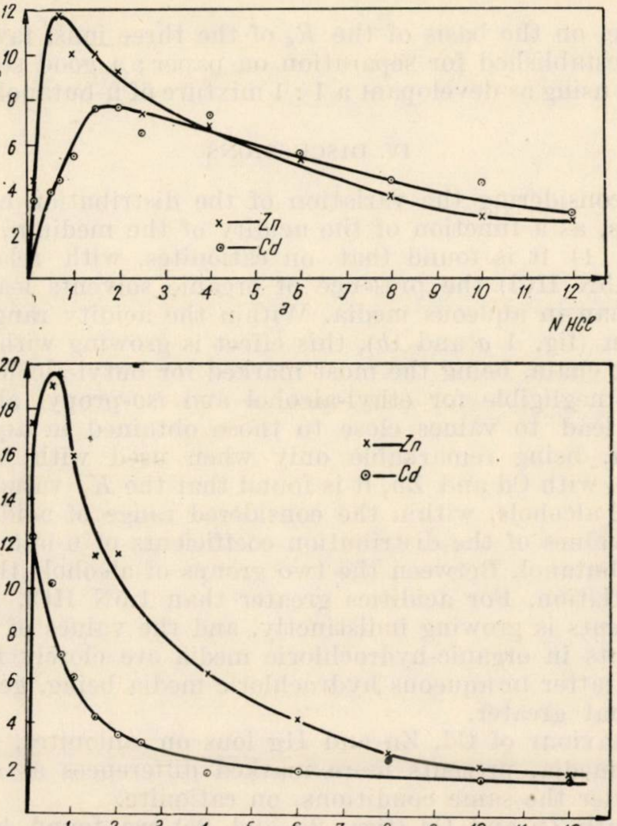


Fig. 4. — Variation of the distribution coefficients of Cd and Zn on Amberlite IRA-400 as a function of the normality of the acid used in a mixture of 1 : 1 with the following alcohols : *a*, ethylic ; *b*, n-butylic ; *c*, t-butylic.

Likewise, on the basis of the R_f of the three ions, favourable conditions were established for separation on paper; a good separation was obtained only using as developant a 1 : 1 mixture of n-butanol and 1N HCl.

IV. DISCUSSIONS

A. By considering the variation of the distribution coefficients of the three ions, as a function of the acidity of the medium, for different alcohols (fig. 1) it is found that on cationites, with relatively small acidities (0-1.5N HCl) the presence of organic solvents leads to higher K_d values than in aqueous media. Within the acidity range mentioned for Cd and Zn (fig. 1 *a* and 1*b*), this effect is growing with the increase of the solvent chain, being the most marked for butyl-alcohol. With Hg. this effect is negligible for ethyl-alcohol and iso-propyl alcohol, which on cationite lead to values close to those obtained in aqueous-hydrochloric media, being remarkable only when used with butyl-alcohols (fig. 1*c*). Also, with Cd and Zn, it is found that the K_d values, with ethyl and iso-propyl alcohols, within the considered range of acidity, are very near, as the values of the distribution coefficients of n-butanol are close to those of t-butanol. Between the two groups of alcohols there is a sensible differentiation. For acidities greater than 1.5N HCl, the effect of different solvents is growing indistinctly, and the values of the distribution coefficients in organic-hydrochloric media are closely following the values of the latter in aqueous hydrochloric media being, generally speaking, somewhat greater.

The behaviour of Cd, Zn and Hg ions on anionites, in alcoholic-hydrochloric media, presents more marked differences as against their behaviour under the same conditions, on cationite.

Thus, with Zn and Cd (figs. 2*a* and 2*b*) we found an important increase in the values of the distribution coefficients in organic hydrochloric media, in comparison with the hydrochloric-aqueous media, the increase being more accentuated for acidities up to 2.5 N. With Hg, this effect is difficultly noticed, because starting even from small acidities in all the considered organic-hydrochloric media, the K_d values are very great, within the thousands order and very close to those obtained in hydrochloric-aqueous media. On anionite, Hg is absorbed, with all the solvents we used, for all acidities, starting from 0.1 N HCl.

As for cationite, the increase in the distribution coefficient values for Cd and Zn on anionite is more accentuated for alcohols with larger chain, close values being also recorded in the case of ethyl- and iso-propyl alcohols.

After considering the variation of the distribution coefficients with acidities for each alcohol apart on anionite (fig. 4) it results that in all these cases Cd presents the smallest values of K_d followed by Zn, the greatest values being recorded for Hg.

The behaviour of Cd, Zn and Hg on ion exchanger resins in alcoholic-hydrochloric media, could be explained by the formation of chloro-complexes having various stabilities. Thus in hydrochloric solutions these elements are found under the form of chloro-complexes. By introducing into the medium an organic solvent which has a dielectric constant much smaller than that of water, the ions will not exist any longer separately, but will rather be found as ion pairs. In such an alcoholic-hydrochloric medium the following species should be taken into account :

$$^{+}HCl^{-},\ MCl_2,\ ^{+}HMCl_3^{-},\ ^{+}H_2MCl_4^{2-},\ldots,$$

where M=Zn, Cd and Hg.

Of these, the neuter complex species such as MCl_2 will be favoured against the charged complexes.

As Penciner *and collab.* [7] have showed, in this case the distribution between the resin and the medium is achieved by the partition of neuter species between the solution stage and the resin stage, unlike the aqueous-hydrochloric media, in which the prevailing role is played by the ion exchanger resin. Under these conditions, with relatively low acidities, the existence of a great concentration of neuter complex on the resin stage may be accounted for, and this fact leads to high values of the distribution coefficients. The ascertained fact that with Cd, the lowest values of the distribution coefficients are recorded, in the considered media, could be explained by the less covalent nature of $CdCl_2$ [9] ; this would induce to its preferential location in the more polar stage, that is in solution, since the resin stage under the circumstances is less polar, having a lower dielectric constant, as other authors have also demonstrated. [7, [illegible], 11]

The great values of the Hg distribution coefficients in all the considered cases may be assigned to the high stability of the formed chlorocomplexes and to the covalent character of the latter.

B. As for the behaviour of Zn, Cd, Hg in paper chromatography using as developants the same media as in the case of ion exchange, the following was found :

a) irrespective of the alcohol of the developant, the R_f values decrease following the order : Hg, Zn, Cd,

b) in the case of ethyl, iso-propyl and t-butyl alcohols, the R_f values of the three elements increase from 0.1 N to 4 N HCl, decreasing slowly afterwards. For n-butanol, the R_f values present a maximum about the value of 5.5N HCl,

c) the acidity field in which the R_f values are more differentiated, ranges from 0.1 to 2.5 N HCl,

d) the differentiations among the R_f values of the three ions become here more accentuated, as the alcohol chain increases.

C. By comparing the behaviour of Zn, Cd, Hg, on ion exchanger resins and on chromatographic paper, in the same solvent mixtures, the following may be remarked :

a) the K_d values, as well as the R_f values for all the considered alcohols, decrease following the order : Hg, Zn, Cd,

b) in the case of the ion exchangers as well as in the case of chromatographic paper, sensible differentiations between the three ions are found in the field of low acidities : 0.1—2.5 N HCl,

c) in both these cases the differentiations increase concomitantly with the increase in the alcohol chain,

---

[9] W. HUCKEL, "Structural Chemistry of Inorganic Compounds", New York, 1951, p. 335, 527, 611, 925.

[10] R. A. HOME, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1651 (1957).

[11] R. A. HOME, R. H. HOLM and M. D. MAYERS, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1656 (1957).

d) following the elution order in the cationite and anionite and the migration order on chromatographic paper one observes that the behaviour of the three ions on paper is more similar to their behaviour on cationite.

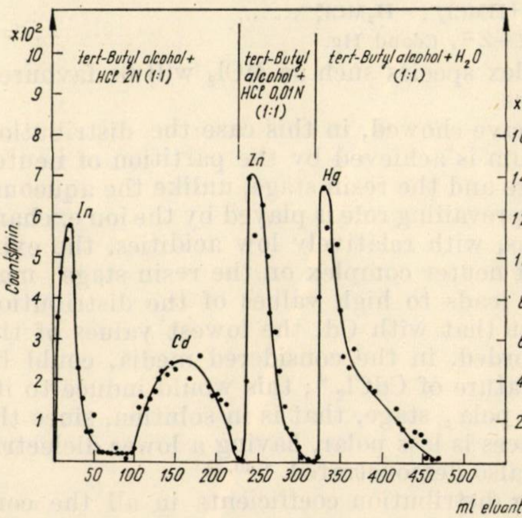


Fig. 5. — [Selective elution of Cd, Zn and Hg on Amberlite IRA-400, using a mixture of 1 : 1 t-butyl alcohol and 2N HCl as eluant. Φ column = 0.4 cm; l = 6 cm. Elution rate ~ 0.4 ml/min.

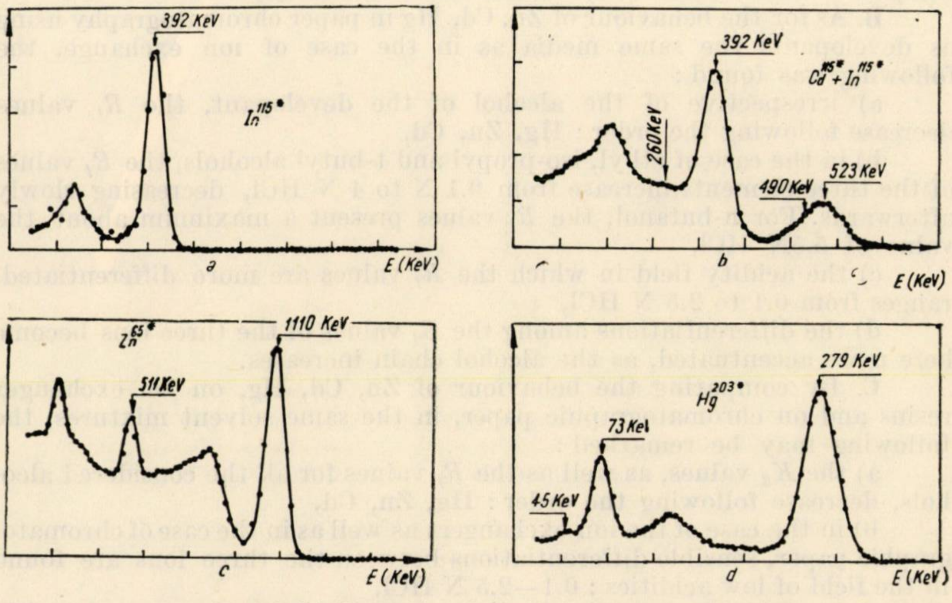


Fig. 6. — γ-spectra of In (*a*), Cd (*b*) Zn (*c*) and Hg (*d*) in the separated fraction on Amberlite IRA-400 with a mixture of 1 : 1 t-butyl alcohol and 2N HCl.

D. By considering the distribution coefficients on cationite and on anionite as well, we arrived at the conclusion that the most favourable conditions for separating Zn, Cd and Hg, in the case of the eluants under study, are offered by the anionite and by the eluants consisting of butyl alcohol and 0.5 – 2.5 N HCl. In figure 5, the separation of the three elements on Amberlite IRA-400 is given as an example, using for elution, a mixture of 1 : 1 t-butanol and 2 N HCl. In this figure the appearance of four elution maxima is observed, the first being the ^{115}In (T = 4.5 hours), as a result of ^{115}Cd disintegration, following the scheme :

$$^{114}\mathrm{Cd}\,(n,\ \gamma)\begin{cases}\nearrow\ ^{115}\mathrm{Cd}\ \xrightarrow[\mathrm{T=44\ days}]{\beta}\ ^{115}\mathrm{In}\\ \searrow\ ^{115}\mathrm{Cd}\ \xrightarrow[\mathrm{T=2.25\ days}]{\beta}\ ^{115}\mathrm{In}\end{cases}$$

The radiochemical purity of the separated fractions, measured by means of the multi-channel analyser is illustrated in figure 6*a*–*d*.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 75–81 (1967)

L'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DE CHIMISORPTION ET PHOTOSORPTION DES COUCHES MINCES SEMI-CONDUCTRICES

LE SYSTÈME OXYGÈNE-OXYDE DE ZINC

E. SEGAL et MIHAELA TEODORESCU

Institut de chimie physique de l'Académie, Bucarest, str. Dumbrava Roşie, 23

Reçu le 8 juillet 1966

Dans la présente note on étudie les propriétés chimisorptives et photosorptives des couches minces d'oxyde de zinc *in vacuum.* On présente les résultats obtenus sur : la dépendance de la conductibilité électrique de la couche mince avec la température, la variation de la conductibilité de celle-ci par suite de la chimisorption de l'oxygène et l'influence de l'irradiation ultra-violette ($\lambda = 365$ mμ) sur les propriétés chimisorptives.

Les propriétés de l'oxyde de zinc, semi-conducteur ayant des propriétés catalytiques, favorisant une grande variété de processus chimiques (déshydrogénation, [1] oxydation,[2] déshydratation [3]), ont formé l'objet de nombreuses recherches. La connaissance du comportement de cette substance au contact des gaz qui réactionnent couramment sur sa surface est d'une grande importance pour la compréhension de son action catalytique. Dans la présente note nous nous proposons d'étudier l'adsorption de l'oxygène sur des couches minces d'oxyde de zinc, ainsi que le changement des propriétés chimisorptives de celles-ci comme suite de l'irradiation par radiations ultra-violettes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour effectuer les expériences on a employé une installation comprenant la cellule de mesure (*8*), le système d'introduction de gaz (*9*), attachés à une installation pour obtenir un haut vide ; celle-ci comprend : une pompe à vide préliminaire (*1*), une pompe de diffusion (*2*) à mercure, deux pièges (*3* et *4*) refroidis à l'azote liquide, ainsi que les lampes de mesure LT (*6 a*) pour pressions plus élevées que 10^{-4} Torr et LM−2 (*6 b*) pour des pressions entre 10^{-4} et 10^{-7} Torr, attachées au vacuomètre type V.I.T.—1 A. Pour mesurer les pressions sous 10^{-7} Torr, on a utilisé un vacuomètre B 65, type IFA relié à un traducteur manométrique d'ionisation (sonde d'ionisation) du type Bayard Alpert.

---

[1] I. A. Miasnikov et S. I. Psejetski, *Problemy kinetiki i kataliza*, **8**, 175 (1955).

[2] W. Doerffler et K. Hauffe, *J. of Catalysis*, **2**, 171 (1964).

[3] G. M. Jabrova, *Problemy kinetiki i kataliza*, **8**, 209 (1955).

On a utilisé un système d'introduction de gaz d'après I. G. Murgulescu et Vass [4]. Dans les branches de celui-ci, on introduit des ampoules en verre, qui peuvent être brisées à l'aide d'un morceau de fer manoeuvré par un aimant. Ces ampoules sont remplies de gaz (oxygène) à la pression voulue, dans une autre installation de vide ($p = 10^{-5}$ Torr). L'oxygène a été préparé par la décomposition thermique du $KMnO_4$, après quoi il a été passé par du KOH et par un piège à azote liquide.

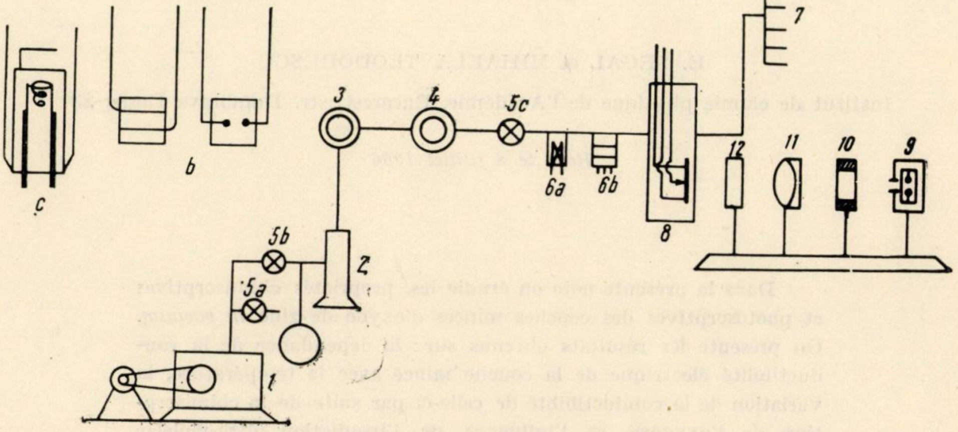


Fig. 1 *a*. — L'installation utilisée :

1, pompe à vide préliminaire ; *2*, pompe à diffusion à mercure ; *3—4*, pièges ; *5a*, *5b*, *5c*, robinets ; *6a*, *6b*, manomètre thermocouple et manomètre d'ionisation ; *7*, système d'introduction de gaz ; *8*, cellule de travail ; *9*, source de lumière (lampe à vapeurs de mercure) ; *10*, cuve de refroidissement ; *11*, lentille ; *12*, filtre.

Fig. 1 *b*. — Les deux formes de support avec leurs électrodes.

Fig. 1 *c*. — L'évaporateur.

La cellule se travail, respectivement le support en verre, sur lequel la couche mince d'oxyde se dépose, a deux électrodes en platine disposées, soit parallèlement, soit en prolongement (figure 1 *b*), permettant la mesure de la résistance de la couche mince déposée entre eux. Un thermocouple a été attaché à la cellule pour pouvoir suivre les variations de température. Pour obtenir la couche mince, le support en verre avec deux électrodes, bien nétoyées et polies optiquement, a été placé au-dessus d'un évaporateur (figure 1 *c*) formé d'une spirale connique de wolfram ($\emptyset = 0{,}5$ mm) remplie soit d'oxyde de zinc, soit de zinc spectroscopiquement pur. Dans les deux cas on obtient une couche mince de zinc métallique. Pendant tout le temps de la déposition, la pression n'a pas diminué sous 10^{-4} Torr et la température du support n'a pas augmenté. Le dépôt s'est fait à une pression initiale de 10^{-6} Torr en chauffant la spirale à l'aide d'un auto-transformateur. L'évaporateur a été détaché et remplacé par un tube en quartz, après quoi on a passé à l'oxydation de la couche mince à l'air, pendant douze heures, à 450°.

L'épaisseur des pellicules obtenues a été déterminée chimiquement par dosage polarographique du zinc, résultant de la dissolution des pellicules dans l'acide chlorhydrique concentré

---

[4] I. G. Murgulescu et M. Vass, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 299 (1966).

Le phénomène est caractérisé par une réversibilité partielle, une tendance de revenir à l'état initial étant observée à la cessation de l'irradiation. La diminution de la résistance, comme suite de l'irradiation, est attribuée couramment au phénomène de photosorption. Au cours de l'irradiation on n'a observé aucune variation sensible de pression. En considérant que l'oxygène se trouve chimisorbé sous les formes : $\underline{O_2^-}$ $\underline{O_2^{--}}$ [11] (les lignes au-dessous des symboles chimiques indiquent des états d'adsorption), les résultats obtenus peuvent être interprétés dans l'hypothèse que sous l'action de l'irradiation ait lieu, non seulement la désorption, mais aussi la décharge partielle des formes initiales chimisorbées de l'oxygène suivant les réactions :

$$\underline{O_2^-} + h\nu \rightarrow \rightarrow O_2 + e' \qquad \text{(IV) (photodésorption)}$$

$$\underline{O_2^{--}} + h\nu \rightarrow \rightarrow \underline{O_2^-} + e' \qquad \text{(V) (décharge partielle).}$$

Quant l'irradiation cesse, la quantité d'oxygène éliminée du processus IV est adsorbée suivant la réaction :

$$O_2 + e' \rightarrow O_2^- \qquad \text{(VI)}$$

Ce mécanisme explique la réversibilité partielle du phénomène mis en évidence par les données expérimentales. Les flèches doubles des réactions IV et V indiquent la possibilité de processus intermédiaires. Ainsi, par exemple, l'effet primaire de l'irradiation peut être la création d'un excitron que nous notons symboliquement avec $|e|^{\cdot} \sim e'$, qui ultérieurement interactionne avec l'oxygène chimisorbé [12] suivant les processus :

$$h\nu \rightarrow |e|^{\cdot} \sim e' \qquad \text{(IV a)}$$

$$\underline{O_2^-} + |e|^{\cdot} \sim e' \rightarrow \underline{O_2} + ej \qquad \text{(IV b)}$$

$$\underline{O_2} \rightarrow O_2 \qquad \text{(IV c)}$$

L'addition de ces trois processus conduit au processus IV. D'une manière analogue l'excitron peut produire aussi la décharge partielle des ions moléculaires $\underline{O_2^{--}}$.

CONCLUSIONS

1. La dépendance de température de la conductibilité des couches minces d'oxyde de zinc constitue une indication sur un équilibre d'adsorption-désorption partiellement troublée par des processus secondaires comme l'ionisation des atomes de zinc interstitiels et leur migration vers la surface.

2. Les données expérimentales relatives à la chimisorption de l'oxygène sur des couches minces d'oxyde de zinc à 77° vérifient l'équation cinétique de Roghinski-Zeldovici-Elovich.

La diminution des pentes des droites $\theta = f$ (log t), reflète l'hétérogénéité de la surface de la couche mince.

3. L'action des radiations avec $\lambda = 365$ mμ sur les couches mince d'oxyde de zinc produit une diminution de la résistance électrique de celles-ci, qui peut être attribuée tant à la photosorption, qu'à la décharge partielle des ions d'oxygène chimisorbés.

---

[11] I. P. Solonitsyn, *Kinetika i kataliz*, **3**, 433 (1965).

[12] W. Doerffler et K. Hauffe, *J. of Catalysis*, **2**, 156 (1964).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 75–81 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 83–89 (1967)

LE RÔLE DU TiO_2 ET DU ZnO DANS LES VERRES SEMI-CONDUCTEURS À BASE DE V_2O_5

P. BALTĂ

Institut de Chimie Inorganique de l'Académie, Bucarest, str. Polizu, 1

Reçu le 7 juillet 1966

On présente les résultats de l'étude sur les verres semi-conducteurs des systèmes $V_2O_5-As_2O_3-TiO_2$ et $V_2O_5-As_2O_3-ZnO$, en mettant en évidence l'influence de TiO_2 et ZnO sur les propriétés semi-conductrices. TiO_2 diminue la résistivité des verres, ayant un rôle similaire à celui de V_2O_5, qu'il peut remplacer entre certaines limites. ZnO diminue les propriétés utiles des verres, en provoquant une cristallisation facile et des tensions internes difficiles à éliminer. La résistance électrique des verres peut être sensiblement diminuée par réduction avec du charbon. L'introduction du sélénium dans ces verres a un effet similaire à celui des impuretés dans les semi-conducteurs classiques. On suggère le fait que les impuretés de type anionique remplacent une partie des ions d'oxygène du réseau du verre et de cette manière ont une plus grande influence que les cations qui occupent les vacances du réseau. La vérification de cette hypothèse est en cours de réalisation.

Les verres semi-conducteurs, entrés depuis peu dans la sphère des préoccupations de nombreux chercheurs, peuvent trouver d'utilisations industrielles, en particulier pour la fabrication des thermorésistances obtenues à présent, à partir de masses oxydiques polycristallines, par des procédés technologiques compliqués.

Les verres semi-conducteurs ont cependant des résistivités dépassant en général 10^4 ohm-cm et pour ce motif ils ne peuvent couvrir tous les domaines dans lesquels les thermorésistances sont utilisées à présent.

Dans la littérature technique il y a de nombreux ouvrages consacrés à la recherche des procédés d'obtention de verres semi-conducteurs ayant des résistivités aussi réduits que possible. Dans ce but on étudie les propriétés des verres appartenant à divers systèmes d'oxydes, [1-4] l'influence de l'augmentation de la valeur du rapport V_2O_4/V_2O_5 obtenue par réduc-

---

[1] P. L. Baynton, H. Rawson et J. E. Stanworth, *Nature*, **103**, 910 (1956).

[2] P. L. Baynton, H. Rawson et J. E. Stanworth, *Nature*, **104**, 237 (1957).

[3] P. L. Baynton, H. Rawson et J. E. Stanworth, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 2 (1956).

[4] L. A. Grechianic, N. V. Petrovikh et V. E. Karpechenco, *Fiz. Tverdovo Telo*, **2**. 2131 (1960).

tion avec du charbon[5] et l'influence de la cristallisation contrôlée des verres,[6] etc.

Les recherches dans ce domaine, commencées en Roumanie il y a quelques années,[7,8] ont pour but la connaissance plus approfondie des propriétés des verres semi-conducteurs appartenant à quelques-uns des systèmes de base, en accordant aussi l'attention requise au problème de la réduction de la résistivité. Cet ouvrage présente les résultats des études effectuées sur les verres des systèmes $V_2O_5-As_2O_3-TiO_2$ et $V_2O_5-As_2O_3$-ZnO, ainsi que ceux de quelques essais de diminution de la résistivité des verres par réduction. On a choisi pour l'étude, les systèmes ayant comme base V_2O_5 et As_2O_3, de verres pareils n'étant pratiquement pas étudiés de nos jours. Comme troisième composant on a choisi les oxydes TiO_2 et ZnO, bien connus pour leurs propriétés semi-conductrices.

TRAVAUX EXPÉRIMENTAUX

a. *Les propriétés des verres semi-conducteurs du système* $-V_2O_5-As_2O_3-TiO_2$

Les verres ont été synthétisés en utilisant des oxydes de qualité *p.a.* La fusion, la préparation des échantillons et les déterminations ont été réalisés de la manière décrite dans les travaux antérieurs.[7,8] On a déterminé la résistivité et sa variation, en fonction de la temperature, la force thermo-électromotrice différentielle (FTEM) et, par calcul, l'énergie d'activation. Les compositions étudiées, ainsi que les logarithmes décimaux des résistivités mesurées sont indiqués dans le diagramme de la figure 1.

On a pu obtenir l'état vitreux, seulement dans le cas des échantillons dont la teneur en As_2O_3 dépasse 10%. Pour une teneur en As_2O_3 de 10%, les fontes présentent cependant une forte tendance à la cristallisation, ce qui fait que leur obtention à l'état vitreux soit difficile, tandis que les résultats des déterminations ne peuvent être considérés comme tout à fait sûrs. Quand la teneur en As_2O_3 dépasse 30%, les pertes par volatilisation augmentent. Pour une teneur en TiO_2 d'environ 20%, dans la fonte apparaissent deux phases difficilement miscibles et ainsi il est difficile d'obtenir des verres suffisamment homogènes. De cette manière le domaine étudié a été limité aux compositions permettant d'obtenir des verres d'une qualité adéquate pour effectuer des déterminations tout à fait sûres.

Sur le diagramme de la figure 1 ont a tracé les courbes correspondant à une valeur égale de $\lg \rho$, qui indiquent l'augmentation de la résistivité avec l'accroissement de la teneur en As_2O_3. On remarque cependant une influence intéressante de TiO_2 vers une diminution de résistivité, à mesure que la teneur en TiO_2 augmente. Cette influence est mise en évidence plus clairement dans la figure 2, où sont tracées les courbes de variation de la résistivité des échantillons à teneur égale en V_2O_5, en fonction de la teneur en TiO_2 et As_2O_3.

On constate que la résistivité décroit d'une façon prononcée à mesure que la teneur en TiO_2 augmente. Les lignes pointillées indiquent la brusque diminution de la résistivité à la transition vers les échantillons qui ont cristallisé pendant le refroidissement.

Les résultats obtenus indiquent la possibilité de remplacer une partie du V_2O_5 des verres par du TiO_2, en maintenant la même valeur de la résistivité, ainsi que les qualités technologiques de la fonte.

---

[5] I. I. Kitaigorodskii, et V. G. Karpechenco, *Steklo i Keramika*, **6**, 8 (1958).
[6] D. P. Hamblen, R. A. Weidel et G. E. Blair, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1963**, 499.
[7] P. Baltă et V. Velea, *Bul. Inst. Politeh. Bucarest*, **25**, 55 (1963).
[8] P. Baltă et V. Velea, *Rev. Chim.*, (Bucureşti), **12**, 315 (1963).

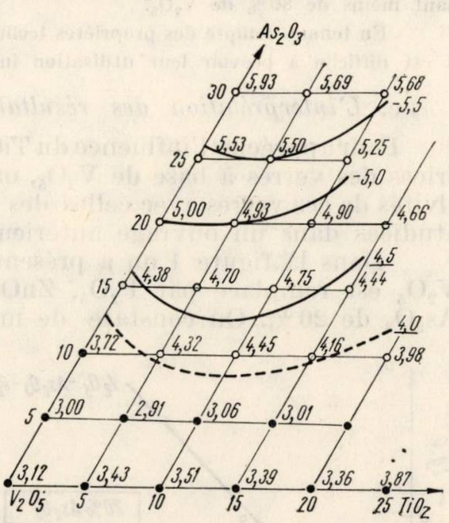
L'énergie d'activation des verres semi-conducteurs du système varie entre 0,400 et 0,593 eV, ce qui correspond à une variation du coefficient de température de la résistivité entre −2,7 et −4 % /° à 20°.

FTEM différentielle a des valeurs très réduites, en général au-dessous de 100 microvolts par degré Celsius et elle change de sens quand la teneur en V_2O_5 décroît au-dessous de 80 %. Ce phénomène a lieu aussi pour d'autres verres semi-conducteurs contenant du V_2O_5.

b. *Les propriétés des verres semi-conducteurs du système*

$V_2O_5 - As_2O_3 - ZnO$

Les compositions étudiées de ce système sont indiquées dans le diagramme de la figure 3. L'obtention des verres dans ce système est liée à des nombreuses difficultés, qui ont déterminé la limitation de l'étude à un petit nombre d'échantillons ayant une teneur réduite en ZnO. Les fontes ont une forte tendance à la cristallisation, ce qui fait que afin de les obtenir sous forme de verre, il est nécessaire que l'on applique un refroidissement très intense. A part cela, à mesure que la teneur en ZnO, ou de la somme $As_2O_3 + ZnO$ augmente, les verres raidis présentent des tensions intenses si fortes que les échantillons moulés cassent avant, ou pendant le traitement thermique de récuisson.



As_2O_3
30
5,93
5,69
5,68
-5,5
25
5,53
5,50
5,25
-5,0
20
5,00
4,93
4,90
4,66
4,5
15
4,38
4,70
4,75
4,44
4,0
10
3,72
4,32
4,45
4,16
3,98
5
3,00
2,91
3,06
3,01
3,12
3,43
3,51
3,39
3,36
3,87
V_2O_5
5
10
15
20
25
TiO_2

Fig. 1. — Les compositions étudiés dans le système $V_2O_5 - As_2O_3 - TiO_2$ et les logarithmes décimaux de résistivités mesurées.

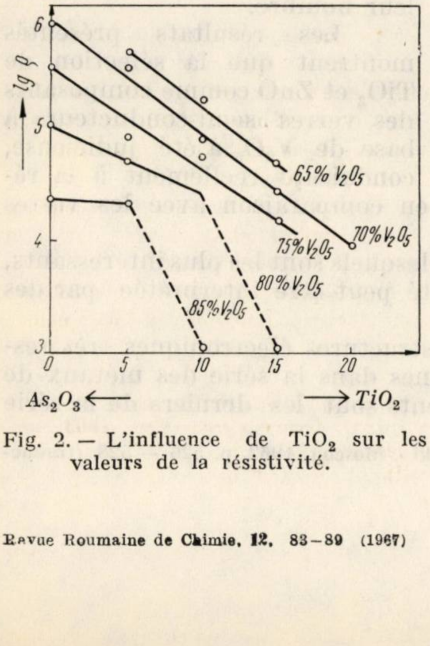
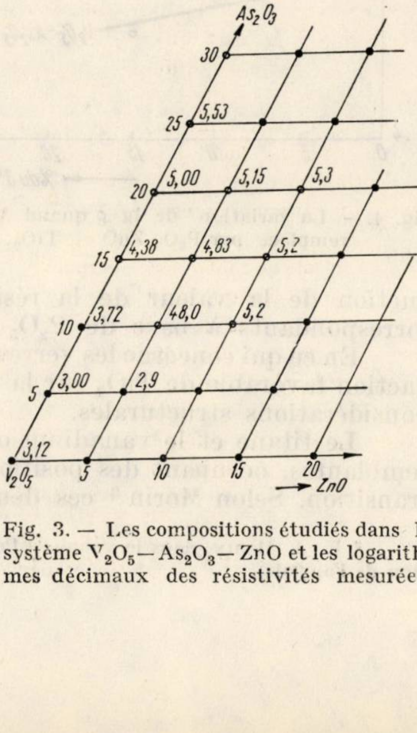


Fig. 2. — L'influence de TiO_2 sur les valeurs de la résistivité.



As_2O_3
30
25
5,53
20
5,00
5,15
5,3
15
4,38
4,83
5,2
10
3,72
48,0
5,2
5
3,00
2,9
3,12
V_2O_5
5
10
15
20
ZnO

Fig. 3. — Les compositions étudiés dans le système $V_2O_5 - As_2O_3 - ZnO$ et les logarithmes décimaux des résistivités mesurées.

Les compositions, dont on a pu obtenir des échantillons adéquats pour effectuer les déterminations, mettent en évidence la tendance d'accroissement de la résistivité, en même temps que l'augmentation de la teneur en As_2O_3 et ZnO.

L'énergie d'activation varie entre 0,38 et 0,59 eV et la FTEM différentielle, en général au-dessous de 100 mV/°C, présente le même changement de sens pour les compositions contenant moins de 80 % de V_2O_5.

En tenant compte des propriétés technologiques entièrement insuffisantes de ces verres, il est difficile à prévoir leur utilisation industrielle.

c. *L'interprétation des résultats*

Pour apprécier l'influence du TiO_2 et ZnO sur les propriétés semiconductrices des verres à base de V_2O_5, on a considéré utile de comparer les résistivités de ces verres avec celles des verres du système $V_2O_4 - As_2O_3$-P_2O_5, étudiées dans un ouvrage antérieur.[7]

Dans la figure 4 on a présenté la variation de lg ρ pour le cas où V_2O_5 est remplacé par P_2O_5, ZnO ou TiO_2, à une teneur constante en As_2O_3 de 20 %. On constate de manière évidente que, par rapport à la forte augmentation de la résistivité, provoquée par les additions de P_2O_5, ZnO a une influence beaucoup moindre, tandis que TiO_2 a une influence en sens contraire, en diminuant la valeur de la résistivité. Ce résultat peut être interprété dans le sens que le pentoxyde de phosphore freine beaucoup le déplacement des transporteurs de courant, ZnO dans une moindre mesure et TiO_2, au contraire, facilite le déplacement des transporteurs de courant ou, éventuellement, augmente leur nombre.

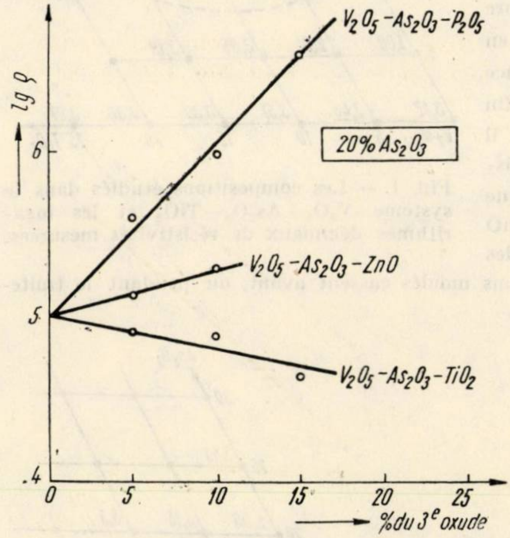


Fig. 4. — La variation de lg ρ quand V_2O_5 est remplacé par P_2O_5 ZnO et TiO_2.

Les résultats présentés montrent que la sélection de TiO_2 et ZnO comme composants des verres semi-conducteurs à base de V_2O_5 a été judicieuse, conduisant réellement à la réduction de la valeur de la résistivité en comparaison avec les verres correspondants à base de P_2O_5.

En ce qui concerne les verres à TiO_2, lesquels sont les plus intéressants, l'action favorable de TiO_2 sur la résistivité peut être interprétée par des considérations structurales.

Le titane et le vanadium ont des structures électroniques très ressemblantes, occupant des positions voisines dans la série des métaux de transition. Selon Morin[9] ces deux éléments sont les derniers de la série des métaux de transition où les niveaux 3 *d* se superposent encore, en formant une zone 3 *d* (fig. 5).

---

[9] F. J. Morin, dans le volume « Polprovodniki », Moscou, 1962, p. 526 — 528 (traduction de l'anglais).

L'existence de la zone *3d* (plus large dans le cas du titan), qui pour ces métaux est une zone de conduction, suggère une explication qui pourrait être satisfaisante.

La différence réduite entre les rayons des ions tétravalents (V^{4+} –0,63 Å et Ti^{4+} –0,64 Å) et le fait que, conformément aux nombreuses données de la littérature,[10, 11] TiO_2 peut coordonner dans les verres en forme tétraédrique comme le vanadium, indiquent la possibilité pour le TiO_2 de s'intégrer facilement dans des réseaux des structures vitreuses formées par V_2O_5.

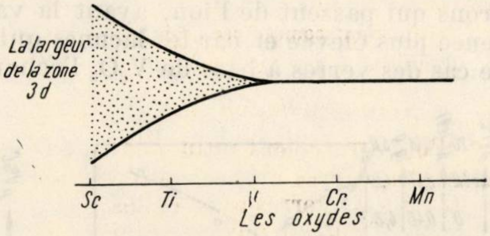


Fig. 5. – La largeur de zone 3d pour quelques métaux de transition.[9]

Toutes ces données, qui concordent bien, confirment les résultats expérimentaux selon lesquels, dans les verres du système $V_2O_5-As_2O_3$-TiO_2, ce dernier a un rôle actif, contribuant d'une manière similaire à V_2O_5 à la conduite du courant.

Pour ces motifs, essayant à exprimer la dépendance de la résistivité de la composition des verres par la relation

$$\rho = \rho_0 \exp^{K\frac{RO_x}{V_2O_5}}$$

établie dans un ouvrage antérieur,[8] on a dû mettre TiO_2 au dénominateur de l'exposant, en l'additionnant à V_2O_5. Dans la figure 6 on constate que les points correspondant aux compositions étudiées s'ordonnent d'une manière satisfaisante le long d'une ligne droite. Pour la comparaison on donne sur le même diagramme les lignes droites correspondant aux verres du système $V_2O_5-As_2O_3-P_2O_5$ et aux verres du système complexe $V_2O_5-P_2O_5-BaO-PbO-Na_2O$.

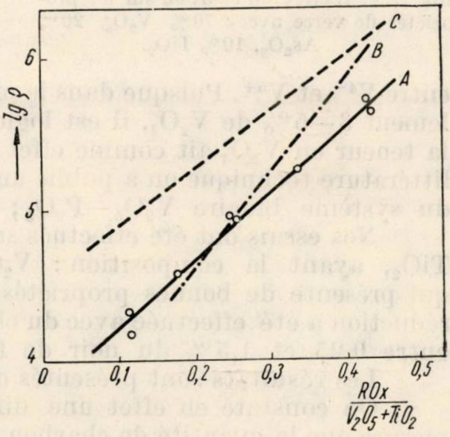


Fig. 6. – La correspondance de la relation $\rho = \rho_0 e^{K\frac{RO_x}{V_2O_5 + TiO_2}}$ avec les rezultats expérimentaux :

A, Verres du système V_2O_5—As_2O_3—TiO_2 ;
B, Verres du système V_2O_5—As_2O_3 ;
C, Verres du système V_2O_5—P_2O_5—BaO—Na_2O—PbO.

De cette manière on met en évidence aussi le fait que la résistivité des verres à TiO_2 est de presque un ordre de grandeur plus petite que celle des verres à base de V_2O_5 et P_2O_5.

---

[10] I. S. BOBOVICH et G. T. PETROVSKII, *J. Strukt. Khim.*, **4**/**5**/, 765 (1963).
[11] Bh. V. JANAKIRAMA, RAO, *Phys. and Chem. Glasses*, **4**, 22, (1963).

d. *La diminution de la résistivité des verres semi-conducteurs par réduction*

Conformément au mécanisme de la conduction proposé par Verwey, dans les semi-conducteurs oxydiques le courant est conduit par les électrons qui passent de l'ion, ayant la valence plus réduite, vers celui à valence plus élevée et par les lacunes qui se déplacent en sens inverse. Dans le cas des verres à base de V_2O_5 l'échange d'électrons et de lacunes a lieu entre V^{4+} et V^{5+}. Puisque dans le processus normal de fusion il se forme seulement 3—5% de V_2O_4, il est logique de supposer que l'augmentation de la teneur en V_2O_4 ait comme effet la réduction de la résistivité. Dans la littérature technique on a publié une étude pareille, effectuée sur les verres du système binaire $V_2O_5—P_2O_5$; les résultats sont en effet positifs [12].

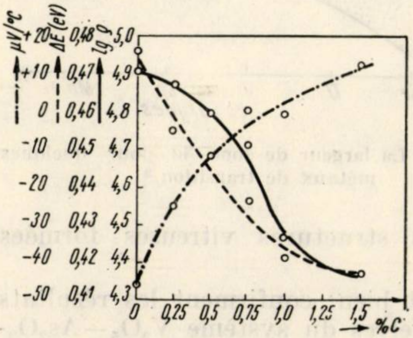


Fig. 7. — L'effet du charbon sur les propriétés de verre avec : 70% V_2O_5, 20% As_2O_3, 10% TiO_2.

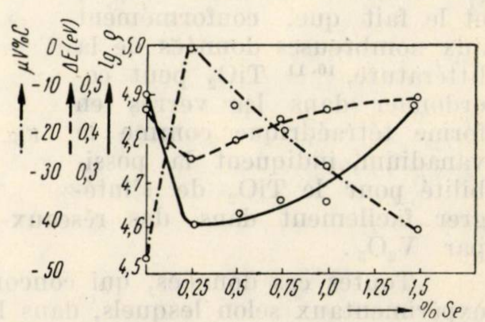


Fig. 8. — L'effet du sélénium sur les propriétés de verre avec : 70%V_2O_5, 20%As_2O_3, 10% TiO_2.

Nos essais ont été effectués sur un verre du système $V_2O_5—As_2O_3—TiO_2$, ayant la composition : V_2O_5—70% + As_2O_3 20% + TiO_2 10%, qui présente de bonnes propriétés technologiques. En première étape la réduction a été effectuée avec du charbon, en introduisant dans le mélange entre 0,25 et 1,5% du noir de fumée.

Les résultats sont présentés dans la figure 7.

On constate en effet une diminution sensible de la résistivité à mesure que la quantité de charbon augmente. La modification de la FTEM différentielle, qui passe des valeurs négatives vers des valeurs positives, confirme le fait signalé dans un ouvrage antérieur [7] à savoir que pour les teneurs en V_2O_5 au-dessous de 80%, la contribution des électrons à transport du courant diminue et le rôle des lacunes devient prépondérant. Dans le cas présent a lieu le phénomène inverse, à cause de l'augmentation de la teneur en V_2O_4, le composant générateur d'électrons de conduction.

On a effectué une expérience intéressante, en utilisant comme agent réducteur le sélénium élémentaire. Cette expérience présente de l'intérêt aussi parce que le sélénium ainsi que les composés dénommés calcogénidiques comprenant du sélénium sont connus comme ayant des propriétés semi-conductrices à l'état vitreux. Les résultats présentés dans la figure 8 mettent en évidence un mode très particulier de variation des propriétés, en fonction de la teneur en sélénium.

---

[12] I. I. Kitaigorodskii et V. K. Frolov, *Steklo i Keramika*, **1960**, 5.

La variation brusque des propriétés sous l'influence d'une très petite quantité d'impuretés est caractéristique pour l'action des impuretés sur les semi-conducteurs. Jusqu'à présent on considère cependant que dans les verres les impuretés n'ont pas le même effet que dans les cristaux. Une explication possible serait le fait que les impuretés se placeraient dans les défauts de la structure des verres, exerçant ainsi une influence réduite sur le mécanisme de la conduite du courant. Selon Gubanov [13] les niveaux des impuretés n'ont pas dans les verres le rôle spécifique, qu'elles ont dans les cristaux, à cause des niveaux fluctuants des atomes dans le réseau désordonné du verre.

L'influence particulière des impuretés de Se pourrait être expliquée par le fait que celui-ci ne reste pas dans les défauts du réseau, comme il arrive en général dans le cas des cations, mais remplace partiellement l'oxygène du réseau de base du verre. Selon les données de la littérature technique existantes, il parait que jusqu'à présent on n'a pas étudié l'influence des impuretés anioniques sur les propriétés des verres semi-conducteurs, et ainsi on n'a pas remarqué cet effet similaire à celui qu'on connaissait pour le cas des semi-conducteurs cristallins.

En tenant compte de l'intérêt théorique et pratique particulier présenté par cette constatation, on a initié une étude plus approfondie de l'effet des impuretés anioniques sur les verres semi-conducteurs et cette étude continue.

CONCLUSIONS

— On a étudié les verres semi-conducteurs des systèmes $V_2O_5-As_2O_3-TiO_2$ et $V_2O_5-As_2O_3-ZnO$ et on a établi l'influence de TiO_2 et ZnO sur les propriétés de ces verres.

— TiO_2 diminue la résistivité des verres, ayant un rôle similaire à celui de V_2O_5. La résistivité des verres à TiO_2 peut être exprimée par la relation établie antérieurement :

$$\rho = \rho_0 \exp^{K\frac{RO_x}{V_2O_5}}$$

en introduisant TiO_2 au dénominateur de l'exposant à côté de V_2O_5.

— ZnO diminue dans une certaine mesure la résistivité des verres, mais, à cause des difficultés technologiques apparues (forte tendance à la cristallisation, des tensions internes), l'étude et l'utilisation de ces verres est très difficile.

— On a essayé à diminuer la résistivité des verres en introduisant des réducteurs dans le mélange. L'effet du charbon est positif et correspond aux données fournies par la littérature.

Les verres auxquels on a additionnée du sélénium mettent en évidence un effet similaire à celui des impuretés et soulèvent le problème d'une éventuelle révision de la conception actuelle, conformément à laquelle les impuretés n'ont pas d'effet sur les semi-conducteurs vitreux.

---

[13] A. I. Gubanov, « Kvanto-elektronnaia teoria amorfnykh provodnikov », Moscou, 1963.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 83–89 (1967)

mettent en évidence un mode très particulier de variation des propriétés en fonction de la teneur en sélénium.

La variation brusque des propriétés sous l'influence d'une très petite quantité d'impuretés est caractéristique pour l'action des impuretés sur les semi-conducteurs. Jusqu'à présent, on considère cependant que dans les verres les impuretés n'ont pas le même effet que dans les cristaux. Une explication possible serait le fait que les impuretés se placeraient dans les défauts de la structure des verres, exerçant ainsi une influence réduite sur le mécanisme de la conduction du courant. Selon Gubanov [13] les niveaux des impuretés n'ont pas dans les verres le rôle spécifique, qu'elles ont dans les cristaux, à cause des niveaux intermédiaires des atomes dans le réseau désordonné du verre.

L'influence particulière des impuretés de Se pourrait être expliquée par le fait que celui-ci ne reste pas dans les défauts du réseau, comme il arrive en général dans le cas des cations, mais remplace partiellement l'oxygène du réseau de base du verre. Selon les données de la littérature technique existantes, il paraît que jusqu'à présent on n'a pas étudié l'influence des impuretés anioniques sur les propriétés des verres semi-conducteurs, et ainsi on n'a pas remarqué cet effet similaire à celui qu'on connaissait pour le cas des semi-conducteurs cristallins.

En tenant compte de l'intérêt théorique et pratique particulier présenté par cette constatation, on a initié une étude plus approfondie de l'effet des impuretés anioniques sur les verres semi-conducteurs, et cette étude continue.

CONCLUSIONS

— On a étudié les verres semi-conducteurs des systèmes V_2O_5—As_2O_3—TiO_2 et V_2O_5—As_2O_3—ZnO et on a établi l'influence de TiO_2 et ZnO sur les propriétés de ces verres.

— TiO_2 diminue la résistivité des verres, ayant un rôle similaire à celui de V_2O_5. La résistivité des verres à TiO_2 peut être exprimée par la relation établie antérieurement :

$$\rho = \rho_0 \exp \frac{B}{V_2O_5}$$

en introduisant TiO_2 au dénominateur de l'exposant à côté de V_2O_5.

— ZnO diminue dans une certaine mesure la résistivité des verres, mais, à cause des difficultés technologiques apparues (forte tendance à la cristallisation, des tensions internes), l'étude et l'utilisation de ces verres est très difficile.

— On a essayé à diminuer la résistivité des verres en introduisant des réducteurs dans le mélange. L'effet du charbon est positif et correspond aux données fournies par la littérature.

Les verres auxquels on a additionné du sélénium mettent en évidence un effet similaire à celui des impuretés et soulèvent le problème d'une éventuelle révision de la conception actuelle, conformément à laquelle les impuretés n'ont pas d'effet sur les semi-conducteurs vitreux.

---

[13] A. L. Gubanov, «Kvantovo-elektronnaia teoriia amorfnykh provodnikov», Moscou, 1963.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 91—94 (1967)

MÉTHODE ET APPAREILLAGE POUR LA SYNTHÈSE DE L'IODOBENZÈNE-^{131}I

M. DINESCU, V. MIHĂILĂ et A. B. SUSAN*

Institut de Recherches Chimiques ICECHIM, Spl. Independenței 202—204, Bucarest
Chaire de Chimie Générale, Faculté de Chimie Industrielle de l'Institut Polytechnique
« Gheorghe Gheorghiu-Dej », Bucarest, str. Polizu, 1

Reçu le 25 mai 1966

On décrit une méthode préparatoire à l'échelle de laboratoire pour l'obtention de l'iodobenzène-^{131}I à l'aide d'un appareillage simple, construit dans ce but et basé sur la réaction entre le chlorure de phenyl-diazonium et l'iodure de sodium marqué par ^{131}I.

L'iodobenzène-^{131}I, marqué par un isotope ayant une « vie » relativement courte, est un produit qui a trouvé des applications multiples dans la médecine,[1, 2] l'industrie extractive du pétrole,[3] ainsi que dans la recherche scientifique, pour des études de cinétique[4, 5] ou des mécanismes de réaction.[6]

Le choix de la méthode de préparation de l'iodobenzène a été conditionné par la matière de base marquée à l'isotope, accessible aux auteurs pour le présent travail. La synthèse de l'iodobenzène marqué à l' ^{131}I peut être réalisée par la réaction d'un sel de phenyl-diazonium et de l'iodure radioactif de sodium ou de potassium,[2, 6, 7] par l'ioduration oxydative directe du benzène,[8, 9, 10] par voie d'échange isotopique entre l'iodobenzène et l'iodure de sodium marqué,[4, 5] ou en faisant irradier le benzène par un flux de neutrons,[11, 12] en présence de U_3O_8.

De toutes ces méthodes, la réaction entre le chlorure de phenyldiazonium et l'iodure de sodium marqué à l' ^{131}I s'est avérée la plus conve-

---

* Toute correspondance sera adressée à A. B. Susan, Chaire de Chimie Générale, Faculté de Chimie Industrielle de l'Institut Polytechnique « Gheorghe Gheorghiu-Dej », Bucarest, str. Polizu, 1.

[1] N. H. Christensen, *Acta Chem. Scand.*, **15**, 219 (1961).

[2] J. A. Jensen et G. W. Pearce, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 2436 (1952).

[3] V. A. Josendal, B. B. Sandiford et J. W. Wilson, *J. Petroleum Technol* , **4**, 65 (1952).

[4] A. M. Kristjanson et C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.*, **29**, 154 (1951).

[5] S. May, M. Sarraf, A. Vobaure et P. Daudel, *Compt. rend.*, **233**, 744 (1951).

[6] J. D. Roberts, J. K. Sanfor, F. L. J. Sixma, H. Cerfontain et R. Zagt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4525 (1954).

[7] Document 3488, American Documentation Institute, cité réf. 6.

[8] F. B. Dairns et R. Q. Brewster, *Org. Syntheses*, **9**, 46 (1929).

[9] L. Jurd, *Austral. J. Sci. Res.*, **3 A**, 587 (1950); *Chem. Abstr.*, **45**, 6592 g (1951).

[10] I.R.L. Barker et W. Waters, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 150.

[11] R. Henry, A. Debucy et E. Junod, *Rapport C.E.A. France*, 1784 (1960).

[12] D. Ormond et F. S. Rowland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1006 (1961).

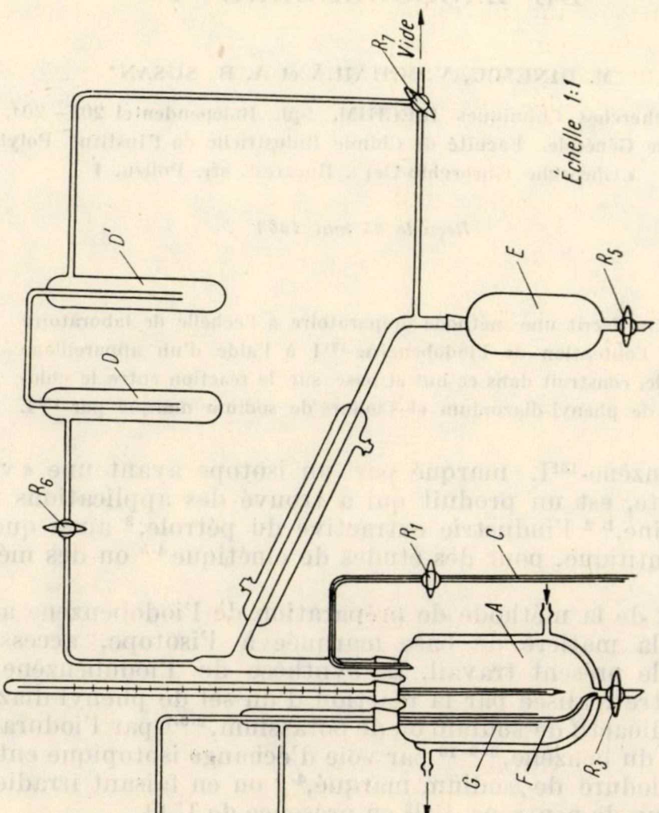

R7
Vide
Echelle 1:1
D'
E
R5
D
R6
R1
C
A
R3
F
G
R2
Air
R4
Vapeur
Vide
R8
B
R9

Fig. 1

nable pour mettre au point un procédé préparatoire à l'échelle de laboratoire concernant la synthèse de l'iodobenzène marqué à l' ^{131}I, dans les conditions expérimentales accessibles aux auteurs.

Étant donné le fait que dans les ouvrages cités plus haut on ne trouve pas de détails suffisants concernant la méthode et les techniques employées, on présente ci-dessous un appareillage original conçu et réalisé dans ce but.

Dans l'élaboration de cet appareillage on a tenu compte de la nécessité d'effectuer la synthèse avec le minimum de manipulations pour éviter le danger d'irradiation externe et interne présenté par l'isotope ^{131}I.

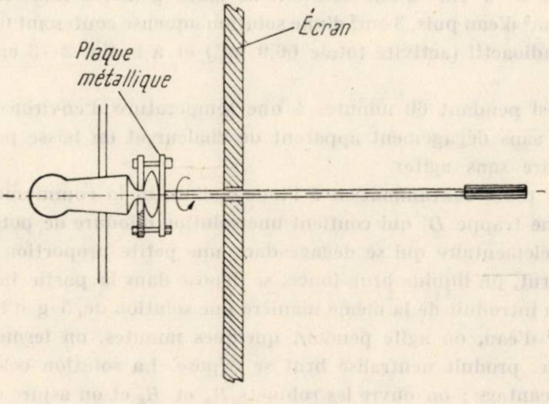


Fig. 2

Par conséquent on a monté l'installation décrite dans la partie expérimentale (voir figure 1) dans une hotte étanche à bon tirage d'air. Tous les robinets ont été manipulés du dehors de l'écran protecteur en briques et en verre de plomb, à l'aide de dispositifs métalliques spécialement confectionnés dans ce but (voir figure 2), ce qui a conditionné la disposition des axes de tous ces robinets en plan horizontal. Le cheminement des réactifs a été fait à l'aide d'une faible dépression réalisée par des trompes d'eau. L'eau écoulée de ces trompes a été collectée à raison de protection dans le réservoir de déchets radioactifs. Les fioles contenant les substances radioactives ont été manipulées par une ouverture d'accès pratiquée dans la paroi postérieure de la hotte.

Dans l'installation ainsi conçue on peut effectuer toutes les opérations nécessaires pour obtenir le produit final — la réaction, la séparation du produit brut par décantage, le lavage du produit brut neutralisé, la purification de ce produit par distillation à vapeur d'eau, la séparation et le séchage du produit pur de réaction — par de simples manipulations de robinets.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

On fait refroidir à $-5°$ le récipient à double paroi A, en faisant circuler à l'extérieur une solution aqueuse de 40 % glycole. Après quelques minutes, conformément à la figure 2, on fait une légère dépression dans le récipient A, en le connectant à une trompe d'eau par l'intermédiaire des robinets R_6 et R_7 (les robinets R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 étant fermés). On ouvre alors le robinet R_1 pour faire aspirer rapidement dans le récipient A, par la voie du tube capillaire C, une solution aqueuse claire de chlorure de phenyl-diazonium refroidie à $-5°$ et préparée selon la méthode habituelle, à partir de 1,51 g (21,8 mmoles) de nitrite de sodium dissous dans 8 cm^3 d'eau, ajoutés à une température au-dessous de $-5°$, à une solution de 2 cm^3 (2,04 g, 21,8 mmoles) aniline fraîchement distillée et 9,5 cm^3 d'acide chlorhydrique 37% concentration ; la fin de la réaction est rigoureusement contrôlée avec du papier iode-amidonné.

On ouvre le robinet R_4 pour agiter le contenu du récipient par des boules d'air qu'on aspire par le tube courbé F puis, par le même tube capillaire C, on ajoute successivement par de petites portions, 2—3 cm^3 d'une solution de 3,273 g (21,72 mmoles) iodure de sodium *p.a.* dissous dans 5 cm^3 d'eau puis, 3 cm^3 d'une solution aqueuse contenant 0,027 g (0,18 mmoles) iodure de sodium radioactif (activité totale 66,9 mC) et à la fin, 2—3 cm^3 d'eau et on ferme le robinet R_1.

On agite ainsi pendant 60 minutes à une température d'environ $-5°$ pendant que la réaction se déroule sans dégagement apparent de chaleur et on laisse pendant 6 heures à la température ordinaire sans agiter.

Afin d'éviter toute contamination à l'iode radioactif, la communication avec l'atmosphère se fait par une trappe D' qui contient une solution d'iodure de potassium dans de l'eau pour retenir l'iode élémentaire qui se dégage dans une petite proportion pendant la réaction.

Le produit brut, un liquide brun-foncé, se dépose dans la partie inférieure du récipient A. Sans décanter on introduit de la même manière une solution de 5 g d'hydroxyde de sodium dissous dans 8 cm^3 d'eau, on agite pendant quelques minutes, on ferme les robinets R_4, R_6 et R_7 pour que le produit neutralisé brut se dépose. La solution colorée est séparée du produit brut par décantage : on ouvre les robinets R_2 et R_8 et on aspire cette solution à l'aide d'une trompe à l'eau, par la voie du tube G construit de telle manière qu'il se trouve à 1—2 cm au-dessus de la limite qui sépare les deux phases, c'est-à-dire la solution aqueuse et le produit brut.

Après le transvasage de la solution dans le récipient B on ferme les robinets R_2 et R_8 et on fait chauffer le produit brut en faisant circuler de l'eau chaude à l'extérieur. Pendant ce temps on fait une légère dépression dans le récipient A par l'intermédiaire des robinets R_6 et R_7, afin d'aspirer l'air par le robinet R_4 et le tube F pour retenir dans la trappe D' l'iode qui se dégage.

Après avoir atteint la température d'environ 90—95° on ferme le robinet R_6 et par le tube F, en changeant la position du robinet à trois voies R_4, on introduit dans le récipient A de la vapeur d'eau afin de distiller le produit pur. Le produit est collecté dans le récipient E, séparé de la couche d'eau, séché sur quelques grains de chlorure de calcium. On obtient 1,8 cm^3 (3,27 g, 16 mmoles) iodo-benzène-^{131}I, activité spécifique 2,5 mC/mmole, rendement chimique 73% (calculé par rapport à l'aniline), rendement radiochimique d'environ 60%. La pureté chimique du produit a été assimilée avec celle du produit non radioactif préparé dans des conditions identiques, $n_D^{17,8} = 1{,}6213$ (littérature,[13] $n_D^{17,8} = 1{,}6213$). La pureté radiochimique du produit obtenu a été trouvée satisfaisante, étant donné qu'on a prouvé l'absence de l'iode radioactif dans les eaux de lavage d'une épreuve d'iodobenzène-^{131}I pur.

---

[13] I. HEILBRON et H. M. BUNBURY, « Dictionary of Organic Compounds », IIe vol., Izdat. Inostr. Lit., Moscou, 1949, p. 368.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 95—101 (1967)

L'ÉTAT CHIMIQUE DES ATOMES ^{32}P RÉSULTÉS DE LA RÉACTION NUCLÉAIRE $^{32}S(n, p)^{32}P$ DANS LE SOUFRE ÉLÉMENTAIRE. II

L'EXTRACTION DU RADIOPHOSPHORE SOUS FORME DE $^{32}POCl_3$

P. I. BEBEŞEL et C. N. ŢURCANU

Institut de Physique Atomique, Bucarest, C.P. 35

Reçu le 11 juin 1966

L'état chimique des atomes du radiophosphore résultés de la réaction nucléaire $^{32}S(n, p)^{32}P$ a été étudié par la réaction qui a lieu entre les atomes ^{32}P et le pentachlorure de phosphore. Par la méthode de la radiocromatographie sur papier on a identifié l'existence de l'oxychlorure de phosphore marqué avec ^{32}P. La formation de l'oxychlorure suppose l'existence des atomes ^{32}P dans le soufre irradié, sous une forme oxydée, qui peuvent réagir avec le pentachlorure de phosphore.

L'état chimique du radiophosphore qui résulte de la réaction nucléaire $^{32}S(n, p)^{32}P$ dans le soufre élémentaire irradié a été très peu étudié. Les méthodes préparatives du radiophosphore, bien que très nombreuses, ne fournissent pas d'informations dans cette direction.

F. E. Whitmore,[1] suppose que les atomes du radiophosphore existent dans le soufre irradié, partiellement comme phosphore élémentaire et partiellement comme pentasulfure de phosphore, mais sans identifier ces formes chimiques.

Dans un travail antérieur, [2] nous avons présenté les premiers résultats que nous avons obtenus dans l'étude sur l'état chimique des atomes ^{32}P résultés de la réaction nucléaire $^{32}S(n, p)^{32}P$.

Ainsi, nous avons montré que, dans le cas de l'existence des atomes ^{32}P en forme élémentaire, en présence de pentachlorure de phosphore, ils peuvent réagir pour donner le trichlorure de phosphore d'après la réaction suivante :

$$^{32}P + PCl_5 \rightarrow {}^{32}PCl_2$$

Dans le système de réaction : soufre irradié, pentachlorure de phosphore et trichlorure de phosphore (solvant pour soufre et pentachlorure de phosphore), l'activité du trichlorure de phosphore distillé peut indiquer la possibilité de la réaction susmentionnée. Parce que dans le trichlorure de phosphore distillé on a obtenu seulement 36% de l'activité totale du^{32}P, nous avons considéré la possibilité d'un échange isotopique entre $^{32}PCl_3$ formée et PCl_5 en excès. Mais le calcul des activités spécifiques du trichlorure et du pentachlorure de phosphore donne des valeurs qui ne sont pas en concordance avec la loi d'échange isotopique homogène.

---

[1] F. E. WHITMORE, *Nature*, **164**, 240 (1949).

Dans nos travaux ultérieurs, nous avons cherché à travailler dans des conditions différentes, ainsi nous avons varié les quantités de soufre, de pentachlorure de phosphore et les solvants. La partie expérimentale est restée la même comme elle a été décrite antérieurement [2]. Les systèmes de réaction que nous avons étudiés, ont constitué dans toutes les expériences un système homogène.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans une série d'expériences nous avons poursuivi la variation des rendements d'extraction de l'activité du radiophosphore dans le trichlorure de phosphore distillé, avec la variation de la quantité de soufre et du pentachlorure de phosphore. Le tableau 1 montre que les rendements d'extraction sont constants (33—38%). L'activité du produit distillé du trichlorure de phosphore est indépendant par rapport à la variation de la quantité de pentachlorure de phosphore (0,05—5 grammes). Dans le cas d'un échange isotopique entre $^{32}PCl_3$ et PCl_5, l'activité du trichlorure de phosphore doit varier sensiblement avec la variation du pentachlorure de phosphore.

Tableau 1

La détermination de l'activité entraînée avec le solvant dans le système : soufre irradié, PCl_5 et PCl_3

Soufre irradié mg	PCl_5 g	Temps de refluxation heures	Activité imp/min.10^7 totale	Activité imp/min.10^7 en PCl_3	Rendement d'extraction en PCl_3 %
50	0,05	1	1,25	0,41	33,1
150	1	1	3,50	1,26	36,2
150	3	1	3,80	1,40	37,3
150	5	2	3,94	1,37	35,0
600	1	2	1,20	4,56	38,1
750	2	1	1,54	5,23	34,2
Rendement moyen					35,6±1,6%

Pour mieux démontrer l'existence de cet échange isotopique, nous avons utilisé plusieurs solvants : sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, trichlorétylène.

Les résultats présentés dans les tableaux 2, 3, 4 montrent que même dans ces conditions on obtient de grandes activités. Les rendements d'extraction du ^{32}P augmentent avec la température d'ébullition (de distillation) du solvant. Il est nécessaire de remarquer le fait que dans ces conditions, le trichlorure de phosphore marqué qui se forme, étant sans

---

[2] P. BEBEŞEL et C. N. ŢURCANU, *Rev. Roumaine. Chim.* (en cours de publication).

Tableau 2

La détermination de l'activité entraînée avec le solvant dans le système : soufre irradié, PCl_5 et CS_2

Soufre irradié mg	PCl_5 g	Temps de refluxation heures	Activité imp/min.10^7		Rendement d'extraction en CS_2
			totale	en CS_2	
150	1	1	2,38	0,6	25,2
300	0,5	1	4,10	0,95	23,4
150	0,5	1	1,80	0,51	28,1
150	1	2	1,60	0,42	26,3
300	1	1	4,5	0,94	24,3
150	0,5	1	2,01	0,54	27,0
450	1	1	1,80	0,45	25,4
Rendement moyen					25.7±1.3%

Tableau 3

La détermination de l'activité entraînée avec le solvant dans le système : soufre irradié, PCl_5 et Cl_4C

Soufre irradié mg	PCl_5 g	Temps de refluxation heures	Activité imp/min.10^7		Rendement d'extraction en Cl_4C
			totale	en Cl_4C	
150	1	1	1,32	0,59	45,1
300	1	1	1,16	0,51	49,2
150	1	2	1,98	0,91	46,3
150	0,5	1	1,67	0,83	50,1
450	1	1	2,3	1,08	47,2
150	1	2	1,5	0,76	51,3
300	1	1	0,93	0,48	52,0
Rendement moyen					48.7±2,2%

Tableau 4

La détermination de l'activité entraînée avec le solvant dans le système : soufre irradié, PCl_5 et C_2HCl_3

Soufre irradié mg	PCl_5 g	Temps de refluxation heures	Activité imp/min.10^7		Rendement d'extraction en T.C.E. %
			totale	en T.C.E. %	
150	1	1	1,41	0,79	56,3
150	0,5	1	2,49	1,47	58,9
300	0,5	2	3,20	1,92	60,1
300	0,5	2	1,65	1,02	62,3
300	0,5	1	1,28	0,73	57,8
450	0,5	1	1,99	1,25	63,1
150	0,5	1	2,04	1,20	59,3
Rendement moyen					59.7±1.5%

entraîneur, dans le cas d'un échange isotopique avec le pentachlorure de phosphore, l'activité du radiophosphore doit être concentrée dans le pentachlorure de phosphore. Mais cette chose n'a pas été observée dans nos expériences. Nous mentionnons qu'en l'absence du pentachlorure de phosphore, dans le système de réaction : soufre irradié et solvant, après la distillation, le solvant n'indique pas d'activité.

Dans le travail antérieur [2] nous avons montré que dans le système de réaction : soufre irradié, pentachlorure et trichlorure de phosphore, à la première distillation du trichlorure s'extrait une partie de l'activité du radiophosphore ; en ajoutant une nouvelle quantité de trichlorure sur le résidu, par la distillation ultérieure du solvant, on extrait une nouvelle activité. On peut considérer que cette chose est un argument en faveur d'un échange isotopique entre PCl_3 et ^{32} PCl_5.

Mais cet échange isotopique n'a pas été mis en évidence dans l'étude que nous avons effectuée avec $^{32}PCl_3$ (synthétisé avec ^{32}P rouge et PCl_5) comme l'on peut voir dans le tableau 5.

Tableau 5

L'étude de l'échange isotopique entre le trichlorure de phosphore marqué avec ^{32}P et le pentachlorure de phosphore

Système	Temps de refluxation min	Activité spécifique $PCl_3 . 10^7$	
		initiale	finale
$^{32}PCl_3$, $PCl_5 + Cl_4C$	15	9,01	9
	30	9,35	9,40
	60	9,10	9,08
	180	9,23	9,21
	270	9,30	9,25
	360	9,03	9,01

Le tableau 6 montre les résultats obtenus dans le cas des distillations répétées avec le même volume (10 ml) de tetrachlorure de carbone.

Tableau 6

La détermination de l'activité entraînée avec le solvant dans le cas des distillations répétées : soufre irradié, PCl_5 et Cl_4C

$A_1 . 10^7$ imp/min	$A_2 . 10^7$ imp/min	$A_3 . 10^7$ imp/min	$A_4 . 10^7$ imp/min	$A_5 . 10^7$ imp/min	$A_6 . 10^7$ imp/min	$A_7 . 10^7$ imp/min	Reste imp/min . 10^7
1,24	0,48	0,21	0,14	0,096	0,05	0,025	0,05
1,84	0,71	0,31	0,17	0,12	0,07	0,03	0,04
1,69	0,65	0,30	0,15	0,10	0,06	0,028	0,035

Si, dans le cas du trichlorure de phosphore il était possible d'expliquer l'extraction de l'activité du radiophosphore par un processus d'échange isotopique, dans ces expériences, cette chose est exclue. On peut observer qu'après plusieurs distillations on extrait la totalité de l'activité du radiophosphore qui existe dans la cible de soufre irradiée.

Cette expérience, très significative, démontre qu'il s'agit d'une extraction des atomes du radiophosphore, stabilisés dans une forme chimique qui n'est pas le trichlorure de phosphore. Cette extraction a lieu avec le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone et le trichloréthylène, avec quelques variations dans la valeur des rendements d'extraction.

Le fait que l'activité du radiophosphore n'est pas entraînée en totalité par une seule distillation, est dû probablement aux affinités chimiques entre le pentachlorure de phosphore et la forme chimique du radiophosphore. Il est possible que la température de la distillation du solvant ait une influence sur cette affinité, respectivement sur les rendements d'extraction.

En général, le radiophosphore qui existe dans la cible de soufre irradiée, en présence du pentachlorure de phosphore peut former les substances suivantes : $^{32}PCl_3$, $^{32}POCl_3$ et $^{32}PSCl_3$.

La formation de ces substances est possible par les réactions suivantes :

$$^{32}P + PCl_5 \rightarrow {}^{32}PCl_3$$
$$^{32}P_2O_5 + PCl_5 \rightarrow {}^{32}POCl_3$$
$$^{32}P_2S_5 + PCl_5 \rightarrow {}^{32}PSCl_3$$

En partant des expériences susmentionnées, on peut conclure que dans les conditions respectives, le trichlorure de phosphore marqué ne se forme pas.

Pour identifier l'existence du thyochlorure de phosphore ($^{32}PSCl_3$), respectivement de la pentasulfure de phosphore, dans une série d'expériences au tetrachlorure de carbone distillé, nous avons ajouté, avant l'hydrolyse, un volume de $PSCl_3$ comme entraîneur. Dans le cas de l'existence du thyochlorure marqué, l'activité du radiophosphore dans la phase aqueuse devait être très petite, cette dernière restant dans la couche non hydrolysable de $PSCl_3$. Les résultats de plusieurs hydrolyses en présence de la $PSCl_3$ comme entraîneur montrent que l'activité passe en totalité dans la phase aqueuse. La conclusion qui résulte est que, dans ces conditions, le thyochlorure de phosphore marqué avec ^{32}P ne se forme pas.

Après notre raisonnement susmentionné, il nous reste à chercher l'existence de l'oxychlorure de phosphore marqué.

Pour cela, nous avons effectué d'autres expériences ; dans le système de réaction : soufre irradié, pentachlorure de phosphore et oxychlorure de phosphore, nous avons poursuivi les rendements d'extraction de l'activité du radiophosphore dans l'oxychlorure distillé. Après une refluxation pendant 1 heure à 108°C et la distillation ultérieure de l'oxychlorure, presque toute l'activité du radiophosphore (93—95%) est entraînée dans le produit distillé (tableau 7).

Tableau 7

La détermination de l'activité entraînée avec le solvant dans le système: soufre irradié, PCl_5 et $POCl_3$

Soufre irradié mg	PCl_5 g	Temps de refluxation heures	Activité imp/min.10^7 totale	Activité imp/min.10^7 en $POCl_3$ %	Rendement d'extraction en $POCl_3$ %
150	1	1	1,83	1,70	93,2
300	1	2	3,5	3,30	94,5
150	0,5	1	1,60	1,56	91,6
300	1	1	1,92	1,82	95,0
300	0,5	2	3,80	3,52	92,8
450	1	1	1,64	1,51	93,4

Rendement moyen 93,4±0,9%

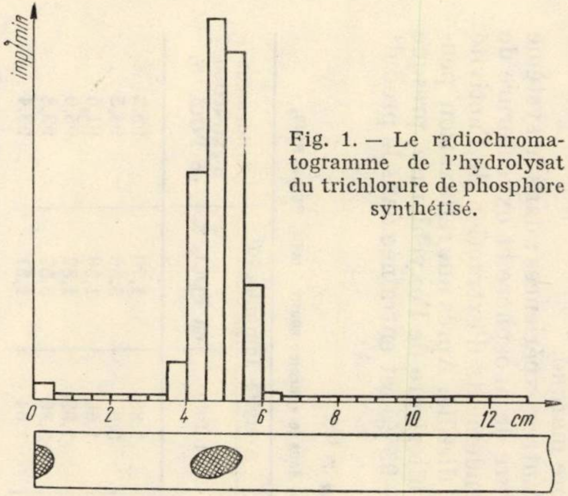


Fig. 1. — Le radiochromatogramme de l'hydrolysat du trichlorure de phosphore synthétisé.

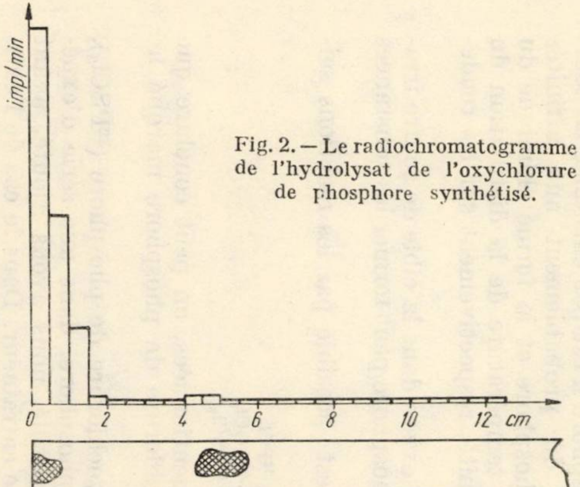


Fig. 2. — Le radiochromatogramme de l'hydrolysat de l'oxychlorure de phosphore synthétisé.

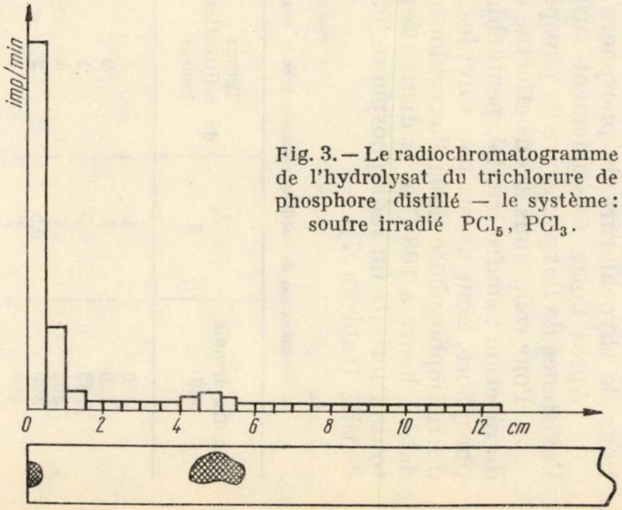


Fig. 3. — Le radiochromatogramme de l'hydrolysat du trichlorure de phosphore distillé — le système : soufre irradié PCl_5, PCl_3.

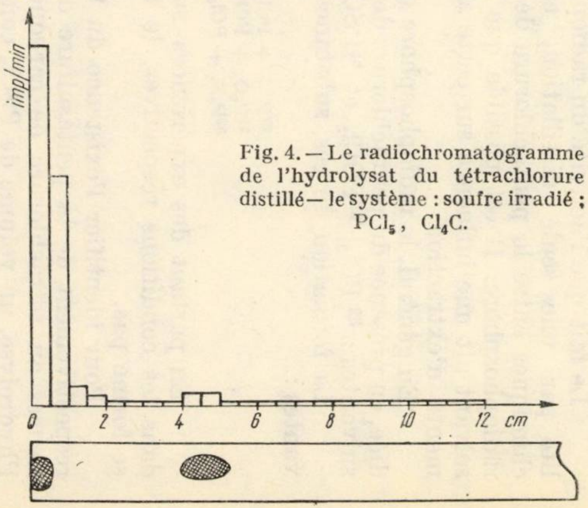


Fig. 4. — Le radiochromatogramme de l'hydrolysat du tétrachlorure distillé — le système : soufre irradié ; PCl_5, Cl_4C.

Il est nécessaire de remarquer que dans les mêmes conditions de travail, en l'absence du pentachlorure de phosphore, dans l'oxychlorure distillé on n'obtient que 1—2% de l'activité totale du radiophosphore.

La grande valeur du rendement d'extraction de l'activité du radiophosphore dans l'oxychlorure indique comme possible l'existence du $^{32}POCl_3$.

La vérification de l'existence de l'oxychlorure marqué a été effectuée par la radiochromatographie sur papier. Nous avons utilisé un bain développant indiqué en littérature[3] : alcool n-butylique, dioxanne et ammoniaque, qui sépare les anions PO_4^{3-} et PO_3^{3-}.

Pour une meilleure séparation des spots nous avons utilisé une concentration plus grande en ammoniaque —25% ; ainsi la séparation entre les spots a été très bonne (3,5—4,5 cm).

L'oxychlorure de phosphore par une hydrolyse aqueuse donne l'acide phosphorique (PO_4^{3-}), le trichlorure de phosphore donne l'acide phosphoreux (PO_3^{3-}). Les figures 1, 2, 3, 4 et 5 montrent les résultats des radiochromatogrammes effectués dans les systèmes étudiés. Pour avoir une référence nous avons effectué aussi les radiochromatogrammes des hydrolysats $^{32}POCl_3$ et $^{32}PCl_3$ que nous avons synthétisés spécialement. Dans les figures, on voit la présence de l'activité du radiophosphore concentré sur le spot de l'anion PO_4^{3-}, dans tous les cas étudiés, ce qui indique l'existence de l'oxychlorure de phosphore marqué.

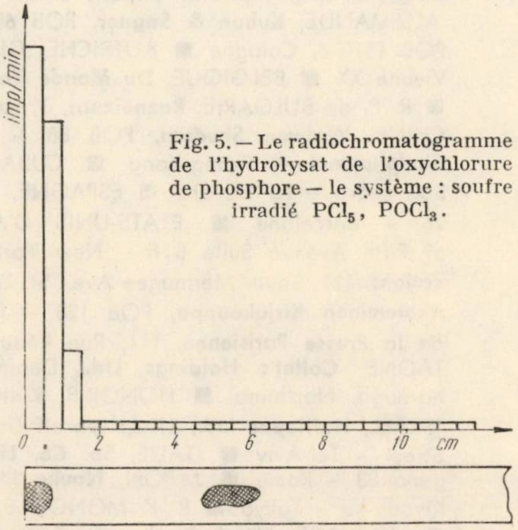


Fig. 5. — Le radiochromatogramme de l'hydrolysat de l'oxychlorure de phosphore — le système : soufre irradié PCl_5, $POCl_3$.

La formation de l'oxychlorure suppose l'existence des atomes ^{32}P sous forme oxydée qui peuvent entrer en réaction avec le pentachlorure de phosphore.

Parce que le soufre n'a pas été désaéré et les expériences ont été effectuées en présence de l'air, il est possible que l'oxydation des atomes ^{32}P se produise pendant l'irradiation du soufre ou pendant l'expérimentation.

Dans un travail ultérieur nous montrerons le comportement du ^{32}P dans les cibles de soufre dégazées et dans une expérimentation en l'absence de l'air.

---

[3] A. Bonin et P. Süe, *Compt. rend.*, **234**, 960 (1952).

La REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** – Tirana ■ R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** GmbH Leninstrasse 16–701 Leipzig ■ R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner,** POB 68 – 34 Munich ; **W. E. Saarbach,** POB 1510–6, Cologne ■ AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Selzgries 16 – Vienne XX ■ BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean – Bruxelles ■ R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan – Sofia ■ R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 – Pékin ■ R. P. D. COREENNE, **Chulphanmul** – Pyong-Yang ■ CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48 San Pedro – La Havane ■ ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 – Barcelone ■ ETATS-UNIS D'AMERIQUE, **Fam Book Service,** 69 Fifth Avenue Suite 8 F – New York 10003, N.Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave., St. Louis, Missouri 63105 ■ FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 – Helsinki ■ FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur – Paris 2 ■ GRANDE BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough, Northants ■ HONGRIE, **Kultura,** POB 149 – Budapest 62 ■ ISRAËL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street – Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street – Tel-Aviv ■ ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 – Rome ■ JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku – Tokyo ■ R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ■ NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 – Oslo ■ PAYS-BAS, **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 – Amsterdam ■ POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 – Varsovie ■ PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade – Lisbonne ■ SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgatan 2 – Stockholm 16 ■ SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 – Zurich ■ TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 – Prague I ■ U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou – G-200 ■ R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 – Hanoï ■ R. S. F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 – Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica – Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 – Belgrade.

En Roumanie, vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

Une livraison prompte vous sera assurée.

NOUS VOUS PRIONS DE RENOUVELER VOTRE ABONNEMENT POUR L'ANNÉE 1967

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

CORRECTION

VALENCE-ISOMERISM OF CYCLOPOLYENES

by A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1097 (1966)

The following two lines of *Table 1* , p. 1100, should be :

2p	Class		No of valence-isomers	Total no of val.-isom.	Notation of valence-isomers
10	4		23	91	10−1−1 to 10−1−23
	5		19		10−0−1 to 10−0−19

In *Table 4* (inserted between pages 1104 and 1105), instead of 4−1−0 one should read 4−0−1 ; since formula 10−0−11 is isomorphous with 10−0−13 and 10−1−19 with 10−1−20, formulas 10−0−11 and 10−1−20 should be deleted and the enumeration of following formulas should be changed accordingly : thus 10−0−20 would become 10−0−19 (correction to be made also on page 1112, line 2) and 10−1−14 would become 10−1−13 (correction to be made also on page 1107, line 15).

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1967 MAR 1 3

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie**, vol. I (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 1–747 p. + 4 planches, 41 lei ; IIe vol., 1965, 748–2009 p., 1 pl., 56 lei ; IIIe vol., 1966, 2010–2783 p., 35 lei.

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964, 135 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (La physicochimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), traduit du russe, 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois de Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24.–27. September 1961), 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. I. — c. 4101

43426

Lei 12

F1103

R

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

IV.13
REFERÁLVA

TOME 12
N° 2
Février 1967

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

12, 103—212 (1967), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Pr G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE
23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE
DE
CHIMIE

Tome 12, N° 2 Février 1967

Page

D. RĂILEANU, OANA CONSTANTINESCU-SIMON, ELENA MOŞANU and C. D. NENITZESCU, Improved preparatory method for N,O-diacetylindoxyl and N-acetylindoxyl . . . . 105—108

I. ZUGRĂVESCU, M. PETROVANU, A. CARACULACU und A. SAUCIUC, Die Addition von Philodienen an Phthalazin. I . . . . 109—116

ALLA PETRUŞ and I. MATEI, Synthesis of polyurethane elastomers, starting materials and intermediates. XIII. Effect of structure on thermal stability of polyester-urethanes . . . . 117—123 ✓

LAURA MĂNDĂŞESCU, M. POPOVICI and I. MATEI, Syntheses of polyurethane elastomers, starting materials and intermediates. XIV. Polyacetalurethanes . . . . 125—130

I. GAVĂT, A. DRĂGĂNESCU and C. STOICESCU, Polymers with conjugated double bonds from melamine, benzoguanamine and compounds containing carbonyl groups . . . . 131—137 ✓

C. DRĂGULESCU, S. FRUCHTER et M. ZAHARIA, La séparation du niobium d'avec le tantale par chromatographie en couche mince . . . . 139—144 ✓

P. SPACU, MARGARETA TEODORESCU and D. CIOMÂRTAN, Magnetic properties and structure of some complex amines of iron (II) . . . . . . 145—149

CONST. GH. MACAROVICI, V. BOTA et ERIKA HAMBURG, Le spectre infrarouge de la benzhydrazide, des *o*-, *m*-, *p*-aminobenzhydrazides et de leurs combinaisons complexes avec le sulfate de cuivre . . . . 151—161

CONST. GH. MACAROVICI et MARIA VOLUŞNIUC-BIROU, L'interaction du GeO_2 avec l'acide saccharique et les saccharates de sodium . . . . . . 163—167

GR. POPA, E. IOSIF and C. LUCA, Stability of complex cadmium iodides in methanol-water mixtures . . . . 169—179

RODICA VÎLCU und I. GĂINAR, Löslichkeit der Gase unter Druck in Flüssigkeiten. I. Das System Kohlendioxid-Wasser . . . . 181—189

ATH. TRUŢIA and M. VODĂ, Optical low temperature spectra of the divalent cobalt in polycrystalline alkali chloride layers . . . . 191—197

I. G. MURGULESCU et ELENA CONSTANTINESCU, Contributions à l'étude des potentiels normaux d'électrode. I . . . . 199—211

Rev. Roumaine Chim. **12**, 103—212 (1967) Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 105–108 (1967)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT

IMPROVED PREPARATORY METHOD FOR N,O-DIACETYLINDOXYL AND N-ACETYLINDOXYL

D. RĂILEANU, OANA CONSTANTINESCU-SIMON, ELENA MOŞANU
and C. D. NENITZESCU

Institute of Organic Chemistry,
Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, 1, str. Polizu

Received October 28, 1966

Improvements in the cyclization of N-acetyl-phenylglycine-*o*-carboxylic acid (II) to N, O-diacetylindoxyl (III) by using as cyclization agent a mixture of acetic anhydride and triethylamine are described. On selective hydrolysis of III, pure N-acetylindoxyl (IV) was obtained.

N-acetylindoxyl (IV) was considered for a long time as a difficultly available compound. Actually yields no more than 10 % could be obtained by direct acetylation of indoxyl.[1] The cyclization of phenylglycine-*o*-carboxylic acid (I) with acetic anhydride and sodium acetate,[2] for which no quantitative results were recorded in the literature, furnished in our hands only poor yields of N,O-diacetylindoxyl (III) (10–15 %) and appreciable amounts of tarry materials. According to Vorländer [3] the N-acetylated phenylglycine-*o*-carboxylic acid (II) gives better results on cyclization under the same conditions, smaller amounts of tarry materials being formed. However no experimental details were furnished by the author. This assertion was considered as a good starting point to settle an efficient method of obtaining N-acetylindoxyl (IV) in good yields, this substance being a much better starting material for synthetic purposes than indoxyl itself, whose great instability to atmospheric conditions is well known.

The N,O-diacetylindoxyl (III), resulted from cyclization, can be conveniently submitted to selective hydrolysis with an aqueous solution of sodium sulfite,[4] good yields of N-acetyl-indoxyl (IV) being thus obtained. This work[5] was accomplished as late as 1958 and the best yields, based on acid II, were as high as 60% in crude substance IV.

---

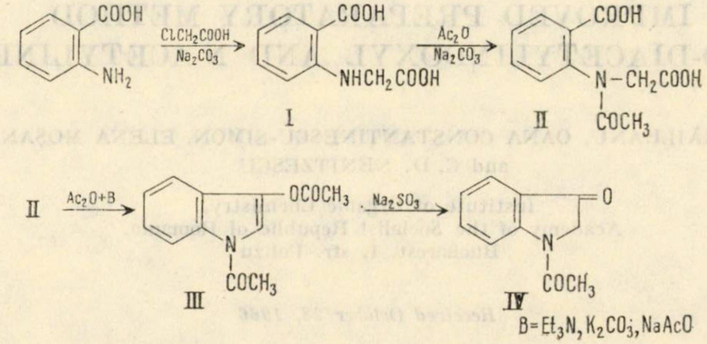
[1] G. Spencer, *J. Soc. Chem. Ind.*, **50**, 63 T (1931); *Chem. Zentr.*, **1931**, I, 2057.

[2] German patent 113.240; P. Friedländer, *Fortschr. Teerfarben-Fabrik.*, **5**, 940 (1897–1900); *Chem. Zentr.*, **1900** II, 615.

[3] D. Vorländer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **35**, 1683 (1902).

[4] German patent 108.761; P. Friedländer, *Fortschr. Teerfarben-Fabrik.*, **5**, 941, (1897–1900); *Chem. Zentr.*, **1900** II, 653.

[5] C. D. Nenitzescu and D. Răileanu, *Chem. Ber.*, **91**, 1141 (1958).



Since that time we received some demands for more experimental details so that we thought it necessary to consider this problem again, especially as we were just involved in synthesizing some new indoxyl derivatives.

In the present paper a new cyclization method of the N-acetylphenylglycine-*o*-carboxylic acid (II) is described which consists in the replacement of the sodium acetate of the cyclization agent by triethylamine. The yields obtained reach as high as 80% in purified N,O-diacetylindoxyl (III). On selective hydrolysis of III with $Na_2SO_3 . 7H_2O$, pure N-acetylindoxyl resulted in 71% yield, based on the initial acid II. Besides, the homogeneous cyclization reaction mixture ensures without any difficulty reproducible results even for unskilled workers.

The various factors supposed to exert an influence on the course of the reaction were examined. From the experimental facts the conclusion could be drawn that the concentration of the acetic anhydride, when over 95%, does not sensibly affect the yields. An acetic anhydride with a boiling range of 138—139.5° was used in the majority of runs. By using the 139—140° fraction of the same rectified acetic anhydride no better results were obtained. A run in which the amount of triethylamine was reduced to a quarter gave a poorer yield (46%) and much tarry material. Finally, the weight ratio of the sodium sulfite to the N,O-diacetylindoxyl (III) submitted to selective hydrolysis, was varied in the range 1.5-3 (based on $Na_2SO_3 . 7H_2O$) and no noticeable changes were observed except the fact that the more concentrated sulfite solutions facilitate the quicker and more complete separation of the N-acetylindoxyl (IV) formed.

An improvement in obtaining the starting phenylglycine-*o*-carboxylic acid (I) is also described, thus avoiding impurification of the product with unreacted anthranilic acid which on subsequent acetylation affords N-acetylanthranilic acid, difficultly removable.

EXPERIMENTAL

Purification of anthranilic acid. A technical grade of anthranilic acid (m.p. 128°) was used which needed a purification beforehand. To 550 ml of 30% HCl and 2500 ml water, 500 g of powdered technical anthranilic acid were added and the mixture was heated to boiling and left to cool. The insoluble impurities were then filtered and the clear solution brought to a pH of about 4.5 by using concentrated solutions of either NaOH or KOH. After filtration and drying, good yields of pure anthranilic acid were obtained, m.p. 144°.

Phenylglycine-o-carboxylic acid (I). The method was essentially the one described in Fierz-David and Blangey's "Farbenchemie"[6] to which improvements have been brought.

To 500 g of anthranilic acid, 340 ml of water were added and the resulted slurry was dissolved in 320 ml of 35% NaOH (made from 153.5 g NaOH and 284.5 ml water). Separately 347 g of monochloroacetic acid were dissolved in 500 ml of water and to the solution, 200 g of anhydrous sodium carbonate were cautiously added in order to avoid excessive foaming. Both solutions were heated up to about 40—45° in order to ensure complete dissolution and eventually decanted in order to remove insoluble impurities. The reaction was carried out in a glass-jar untightly stopped by a watch glass in order to permit evolution of carbon dioxide. The homogeneous mixture of the two solutions was introduced as soon as possible into the reaction vessel, an untimely separation of the monosodium salt of the acid I being thus avoided. The reaction mixture was kept for four days at a constant temperature of 40°, when most of the reaction product separated as the monosodium salt of the acid I. The content of the reaction vessel, almost entirely solidified, was dissolved in 4 l of water containing NaOH in slight excess to the theoretical amount required for the formation of the disodium salt I, on the whole some 150 g. After heating to about 60° an undissolved residue was separated by discarding the aqueous layer and a small volume of fresh diluted aqueous NaOH was added, when complete dissolution occurred. This was added to the main portion and after acidification with conc. HCl the whole was sucked on the water-pump. Overnight an additional quantity of crystals separated from the mother liquor which was added to the first crop. After drying at 100°, 567 g (yield 80%) of phenylglycine-*o*-carboxylic acid were obtained, m.p. 220°, sufficiently pure for the next step.

N-Acetylphenylglycine-o-carboxilic acid (II). This is a more detailed account of a method from a German patent of Badische Anilin- und Sodafabrik[7] to which some changes have been brought.

Into a three-necked round-bottomed flask equipped with a stirrer and a dropping-funnel 830 ml of water and 83 g of anhydrous sodium carbonate were introduced. To the alkaline solution 100 g of I was added with stirring, in small portions, in order to avoid excessive foaming. After complete dissolution 73 ml of acetic anhydride were dropped from the funnel and the stirring was still maintained for half an hour. On acidification with 140 ml of conc. HCl, the acid II began slowly to separate. On standing overnight the acid crystallized out completely and after filtration with suction, washing several times with water and drying, 110 g (yield 91%) of II were obtained, p.t. 206°. A mixed melting point with I showed a strong depression.

N,O-Diacetylindoxyl (III). Into a mixture of 50 ml acetic anhydride[8] and 10 ml of triethylamine, 10 g of the ground acid II were introduced and heated on a water bath under manual shaking until complete dissolution occurred. The reaction mixture was refluxed for 20 minutes and most of the triethylamine and acetic anhydride removed by evaporation *in vacuo*. The oily residue was strongly shaken with 350 ml of water and cooled under water stream.

---

[6] H. E. Fierz-David, and L. Blangey, "Farbenchemie" ed. VI, Vienna, 1946, p. 162; see also german patent 127.178; P. Friedländer, *Fortschr. Teerfarben-Fabrik.*, **6**, 538 (1900—1902); *Chem. Zentr.*, **1902** I, 151.

[7] German patent 122.473; P. Friedländer, *Fortschr. Teerfarben-Fabrik.*, **6**, 544 (1900—1902); *Chem. Zentr.*, **1901** II 380.

[8] Acetic anhydride (>95%) *p.a.* purchased from UCB, Bruxelles, whith the boiling range 138—139.5°/758 mm, was used.

In a few minutes the N,O-diacetylindoxyl crystallized and separated as small granules.

The aqueous mixture was left overnight for complete crystallization and the next day after filtration and drying at room temperature, 9 g of crude III were obtained, pure enough for the next step.

The product was purified by dissolution in 50 ml of methylene chloride and passing through a column (24 × 180 mm) of neutral grade I Woelm alumina. After elution with methylene chloride and evaporation of the solvent 7.25 g (yield 79 %) of pure N,O-diacetylindoxyl, m.p. 80°, were obtained.

N-Acetylindoxyl (IV). The selective hydrolysis of III was carried out by introducing the crude N,O-diacetylindoxyl (9 g) into a well stirred solution of 25 g of $Na_2SO_3 . 7H_2O$ in 180 ml of water, preheated to 70—75°. The temperature of the reaction and a good stirring were maintained until the completing of the hydrolysis. Within one hour the N-acetylindoxyl began to separate as a yellow precipitate. From that moment, stirring and heating were continued for another half hour and subsequently the reaction mixture was allowed to cool overnight at room temperature. After filtration and drying in a vacuum desiccator, 6 g of IV resulted, m.p. 135°. A second crop of 0.75 g N-acetylindoxyl, m.p. 135° was obtained by extracting the mother liquor with two portions of 40 ml of chloroform and removal of the solvent.

The joined crops of IV (6.75 g) were dissolved in 40 ml of methylene chloride and passed through a column (15 × 150 mm) of neutral grade I Woelm alumina. After elution with methylene chloride and removal of the solvent, 5.25 g of pure N-acetyl-indoxyl were obtained, m.p. 138°. The yield in purified product IV, based on the initial acid II, was 71 %.

Cyclization of II with Ac_2O-K_2CO_3. By using as cyclization agent a well-stirred boiling mixture of 50 ml acetic anhydride and 12.5 g of dry potassium carbonate to which 10 g of II were added and carrying out the reaction as described above, 4.75 g of pure IV m.p. 138° (yield 64 %) were obtained.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 109–116 (1967)

DIE ADDITION VON PHILODIENEN AN PHTHALAZIN. (I)

I. ZUGRĂVESCU, M. PETROVANU, A. CARACULACU und A. SAUCIUC

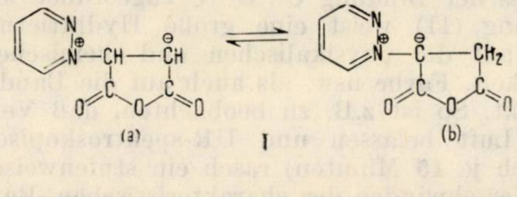
aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität „Al. I. Cuza"
11, str. 23 August, Jassy

Eingegangen am 28. Oktober, 1966

Die Addition von Maleinsäureanhydrid an Phthalazin in einem Molverhältnis von 1 : 1 der reagierenden Stoffe, führt zu einem isolierbaren Produkt, das die Struktur des Ylids (II) aufweist. Unter gleichen Versuchsbedingungen bildet sich aus Phthalazin (1 Mol) und Maleinsäureanhydrid (2 Mol) das Additionsprodukt (IX). Das Produkt (IX) kann durch Addition eines Moleküls Maleinsäureanhydrid an (II) dargestellt werden, wodurch bewiesen wird, daß das Ylid (II) ein ionisches Zwischenprodukt in dieser Additionsreaktion darstellt. Phthalazin reagiert mit N-Phenylmaleinimid nur in einem Molverhältnis 1 : 2 und führt zum bis-N-Phenylimid der Tetrahydropyrido-(1, 2-a)-phthalazin-1, 2, 3, 4-tetracarboxylsäure (XIII). Die für die synthetisierten Verbindungen vorgeschlagenen Strukturen werden durch chemische und physikalische Beweise unterstützt.

Dem Studium der Reaktion zwischen heterocyklischen Stickstoffverbindungen und Verbindungen vom Philodientypus, wurden in den vergangenen Jahren viele Arbeiten gewidmet. [1] Unter ihnen fielen uns die Forschungen von R. C. Cookson und N. S. Isaacs [2] über die Additionsreaktion von Maleinsäureanhydrid an Pyridazin auf.

Die genannten Autoren nehmen an, daß während der studierten Reaktion sich ein, als Zwischenprodukt nicht abtrennbares, Ylid von Struktur I bilde.


(a) I (b)

---

[1] A. Crabtree, A. W. Johnson und J. C. Tebby, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3497; L. M. Jackman, A. W. Johnson und J. C. Tebby, *Ibid*, **1960**, 1579; R. M. Acheson und J. M. Vernon, *Ibid*, **1962**, 1148; R. M. Acheson und A. O. Plunkett, *Ibid*, **1962**, 3758; R. M. Acheson und A. O. Plunkett, *Ibid*, **1964**, 2676; E. E. van Tamelen, P. E. Aldrich, P. Bench und G. Miller, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 309; R. Huisgen und K. Herbig, *Liebigs Ann. Chem.*, **688**, 98 (1965).

[2] R. C. Cookson und N. S. Isaacs, *Tetrahedron*, **19**, 1237 (1963).

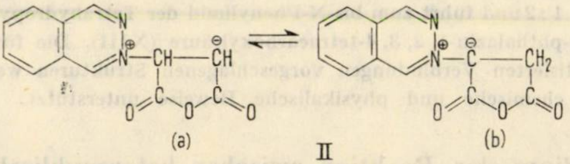
Diese Annahme brachte uns auf den Gedanken, daß die Azine vom Benzpyridazintypus genügend stabile, abtrennbare Ylide als Zwischenprodukte bilden könnten. In diesem Fall ist die kationische Form, in der ein Stickstoffatom vorhanden ist, teilweise durch die Gegenwart des mit dem Pyridazinring kondensierten aromatischen Benzolringes gewährleistet.

Wir haben zuerst die Addition von Philodienen zu Phthalazin studiert um Zwischenprodukte mit Ylidstruktur zu erhalten. Als Reaktionspartner wählten wir Maleinsäureanhydrid, das keine Neigung zur Polymerisation aufweist.

DIE REAKTION ZWISCHEN PHTHALAZIN (1 MOL) UND MALEINSÄUREANHYDRID (1 MOL)

Die Reaktion zwischen Phthalazin und Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 1 : 1 wurde sowohl in polaren Lösungsmitteln als auch in festem Zustande durchgeführt.

Die besten Ergebnisse erzielten wir bei der Mischung von Maleinsäureanhydrid mit fein verteiltem Phthalazin. Die Reaktion beginnt sofort, ist exotherm und führt zu einer glasartigen rötlichgelb gefärbten Masse, mit nicht definierbarem Schmelzpunkt, deren Verhalten uns zur Annahme einer Ylidstruktur führt (II).



II

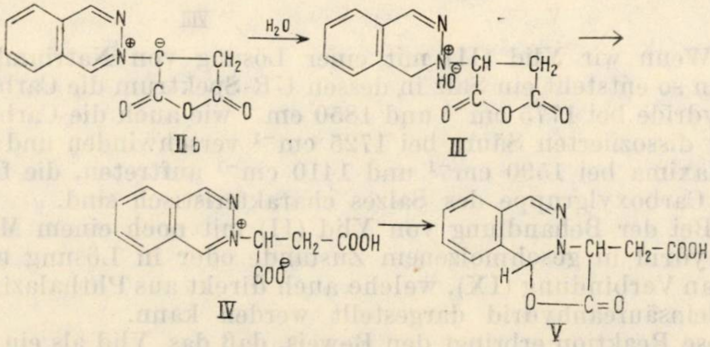
Die Bildung des Ylids (II) könnte durch den elektrophilen Angriff der Maleinsäureanhydride auf eines der zwei im Phthalazinmolekül vorhandenen Stickstoffatome, erklärt werden. Die Zuordnung von Struktur (II) an die erhaltene Verbindung beruht auf folgenden Versuchsergebnissen :

1. Die UR-Spektren zeigen für Verbindung (II) das Vorhandensein einer Anhydridgruppe : zwei Maxima bei 1775 und 1850 cm^{-1}, charakteristisch für die Carbonyl-anhydridgruppen, wie auch ein starkes Maximum bei 1225 cm^{-1} das der Bindung C—O—C zugeordnet wird.

2. Verbindung (II) weist eine große Hydratierungsneigung auf, die sich sowohl auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften wie z. B. Löslichkeit, Farbe usw. als auch auf die Bandenlagen im UR-Spektrum auswirkt. So ist z.B. zu beobachten, daß Verbindung (II) in atmosphärischer Luft belassen und UR-spektroskopisch von Zeit zu Zeit verfolgt (nach je 15 Minuten) rasch ein stufenweises Absinken, bis zum gänzlichen Verschwinden der charakteristischen Banden der Anhydridgruppe bei 1775 und 1850 cm^{-1} und die Entstehung zweier breiter Banden bei 1725 und 1625 cm^{-1}, die wir undissoziierten bzw. dissoziierten Carboxylgruppen zuordnen, aufzuweisen hat. Es sei darauf hingewiesen, daß das der Bindung C—O—C zugeordnete Maximum bei 1225 cm^{-1} mit unveränderter Intensität erhalten bleibt. Gleichzeitig mit den erwähnten

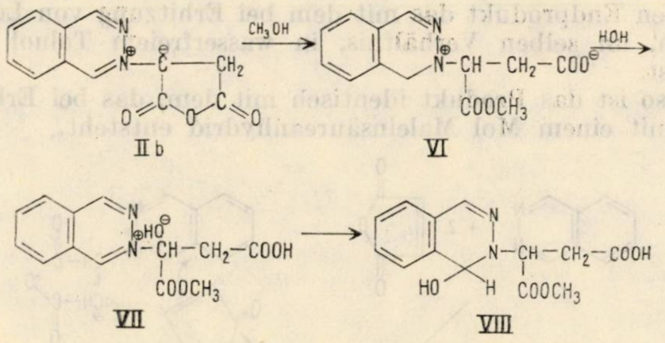
Veränderungen ist das Auftreten von breiten Absorptionsbanden bei 2550 cm^{-1}, 3000 cm^{-1}, 3500 cm^{-1} festzustellen, die wir der Valenzschwingung der OH-Carboxylgruppe in verschiedenen Assoziationszuständen, zuschreiben.

Auf Grund dieser Ergebnisse können die Veränderungen von Verbindung (II) durch folgende Reaktion erklärt werden



Das Verschwinden der Banden der Anhydride bei 1775 und 1850 cm^{-1} und die Bewahrung des breiten Maximums bei 1225 cm^{-1}, das der C–O–C Schwingung zugeordnet ist, veranlaßt uns zur Annahme, daß die Reaktion bis zum Endprodukt (V) mit Lactonring vor sich geht.

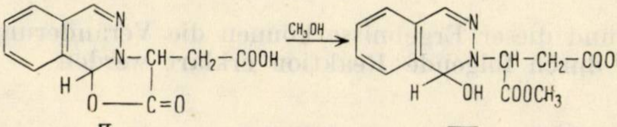
3. Verbindung (II) wurde durch behandeln mit Methylalkohol in Monomethylester übergeführt.



Die Elementaranalyse wie auch die Molgewichtbestimmung entsprechen der Bruttoformel der Struktur (VI), und das UR-Spektrum bestätigt das Vorhandensein der Estergruppe.

Es sei bemerkt, daß ein Methylester sowohl aus der Ylidform (II) wie auch aus der hydratierten Form des Lactontypus (V) entstehen kann. Deswegen läßt sich auch die totale Umwandlung der Ylide in Monomethylester erklären, obwohl diese, der sehr rasch vor sich gehenden Hydratation wegen, als ein Gemisch von Verbindungen (II) und (V) angesehen werden muß.

In diesem Fall führt die Esterifizierung des hydratierten Ylids (V), die über die Öffnung des Lactonringes geht, zu demselben Monomethylester mit der Struktur (VIII)



V VIII

4. Wenn wir Ylid (II) mit einer Lösung von Natriumbicarbonat behandeln so entsteht ein Salz in dessen UR-Spektrum die Carbonylbande der Anhydride bei 1775 cm^{-1} und 1850 cm^{-1} wie auch die Carboxylbande der nicht dissoziierten Säure bei 1725 cm^{-1} verschwinden und zwei neue starke Maxima bei 1590 cm^{-1} und 1410 cm^{-1} auftreten, die für die dissoziierte Carboxylgruppe des Salzes charakteristisch sind.

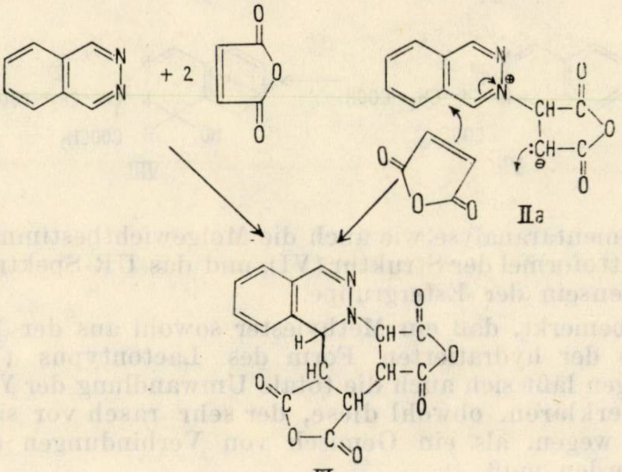
5. Bei der Behandlung von Ylid (II) mit noch einem Mol Maleinsäureanhydrid in geschmolzenem Zustande oder in Lösung mit Toluol, erhält man Verbindung (IX), welche auch direkt aus Phthalazin mit zwei Mol Maleinsäureanhydrid dargestellt werden kann.

Diese Reaktion erbringt den Beweis, daß das Ylid als ein Zwischenprodukt der Additionsreaktion von Maleinsäureanhydrid an Phthalazin angesehen werden kann.

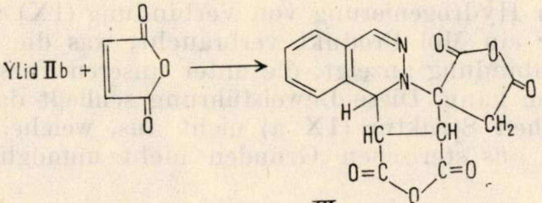
DIE REAKTION ZWISCHEN PHTHALAZIN (1 MOL) UND MALEINSÄUREANHYDRID (2 MOL)

Ein feines, pulverförmiges Gemisch von 1 Mol Phthalazin und 2 Mol Maleinsäureanhydrid reagiert stark exotherm und führt zu einem kristallinen, weißen Endprodukt das mit dem bei Erhitzung von Lösungen der Reaktanten, im selben Verhältnis, in wasserfreiem Toluol erhaltenen, identisch ist.

Ebenso ist das Produkt identisch mit dem, das bei Erhitzung von Ylid (II) mit einem Mol Maleinsäureanhydrid entsteht.



IX



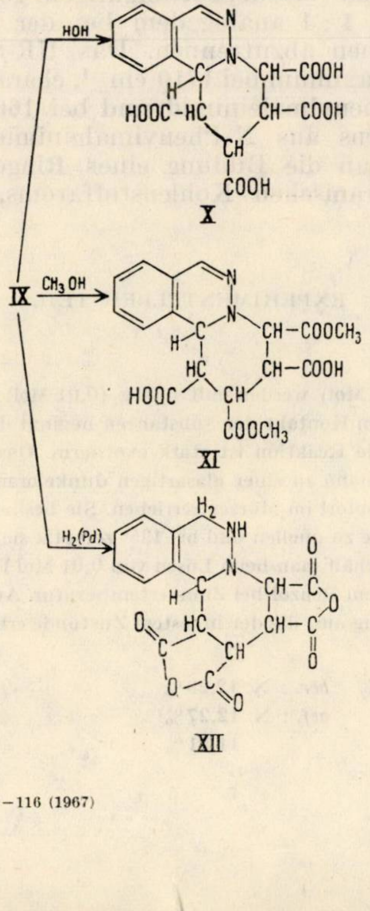
IXa

Aus sterischen Gründen haben wir der erhaltenen Verbindung die Struktur (IX) zugeschrieben, analog der von R. C. Cookson und N. S. Isaacs [2] für das Reaktionsprodukt von Pyridazin und Maleinsäureanhydrid vorgeschlagenen. Wir stützen uns dabei auf folgende experimentelle Beweisführung:

1. Durch Hydrolyse des Produktes (IX) entsteht eine Tetracarboxylsäure, die in Form ihres Bariumsalzes als solche isoliert und identifiziert werden konnte.

2. Bei Behandlung der Verbindung (IX) mit Methylalkohol entstand ein Dimethyl-dicarboxylester (XII) durch Umsetzung der zwei Anhydridgruppierungen.

3. Das UR-Spektrum der Verbindung (IX) läßt intensive Maxima der C=O-Anhydridgruppe bei 1775 cm^{-1} und 1850 cm^{-1}, ein Maximum bei 1225 cm^{-1} das der C–O–C-Bindung zugesprochen wird, und das Fehlen der ionisierten Banden, erkennen.

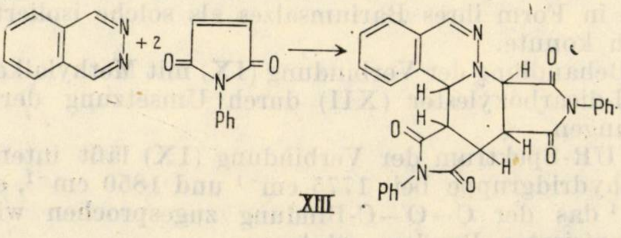


XII

4. Bei der Hydrogenierung von Verbindung (IX) wird nur ein Mol Wasserstoff für ein Mol Produkt verbraucht, was die Gegenwart einer einzigen Doppelbindung anzeigt, die unter unseren Versuchsbedingungen reduziert werden kann. Diese Beweisführung schließt das Vorhandensein einer spyranischen Struktur (IX a) nicht aus, welche, obzwar weniger wahrscheinlich, aus sterischen Gründen nicht unmöglich erscheint.

REAKTION VON PHTHALAZIN MIT N-PHENYLMALEINIMID

In Benzol, Toluol und wasserfreiem *o*-Xylol reagieren beim Kochen ein Mol Phthalazin mit 2 Mol N-Phenylmaleinimid und führen zu einem Kondensationsprodukt (XIII), das dem Produkt (IX) analog ist.



XIII

Unter den angewandten Versuchsbedingungen gelang es uns nicht ein Kondensationsprodukt 1 : 1 analog dem bei der Reaktion mit Maleinsäureanhydrid erhaltenen abzutrennen. Das UR-Spektrum der Verbindung (XIII) läßt ein Maximum bei 1710 cm^{-1}, charakteristisch für die Carbonylgruppe aus N-Phenylmaleinimid, und bei 1600 cm^{-1} ein Maximum des aromatischen Kerns aus N-Phenylmaleinimid, erkennen. Auch in diesem Falle, kann man die Bildung eines Ringes mit 5 Atomen und Entstehung eines spyranischen Kohlenstoffatoms, analog der Struktur (IX a) annehmen,

EXPERIMENTELLER TEIL

Ylid (II)

1,3 g Phthalazin (0,01 Mol) werden mit 0,98 g (0,01 Mol) gut gepulvertem Maleinsäureanhydrid vermischt. Bei dem Kontakt der Substanzen beginnt das Gemisch zu erweichen und dann sich zu verflüssigen. Die Reaktion ist stark exotherm. Das flüssige und klare Gemisch verdichtet sich und erhärtet dann zu einer glasartigen dunkelorangegelben Masse.

Die Verbindung wird sofort im Mörser zerrieben. Sie besitzt keinen definierten Schmelzpunkt. Bei 80—85° beginnt sie zu quellen und bei 135° zersetzt sie sich.

Dieselbe Verbindung erhält man beim Lösen von 0,01 Mol Phthalazin und 0,01 Mol Maleinsäureanhydrid in wasserfreiem Benzol bei Zimmertemperatur. Aus der Lösung fällt nach mehreren Stunden eine Verbindung aus, die der in festem Zustande erhaltenen, identisch ist.

Analyse für $C_{12}H_8O_3N_2$ *ber.* : N 12,28 %
gef. : N 12,27 %
11,81 %

Analyse des aus Benzol erhaltenen Produkts *gef.* : N 11,55 %
11,62 %

Molgewicht kryoskopisch in Formamid *ber.* : 228
gef. : 247

Die Verbindung wird im Exsikkator aufbewahrt, sie nimmt sehr leicht Wasser auf. Das hydratierte Produkt wurde ultrarotspektroskopisch analysiert.

Das Produkt ist schwer löslich im kalten, aber leichter löslich im warmen Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert mit $NaHCO_3$. Das Anfangsprodukt ist in Alkali und $NaHCO_3$-Lösungen löslich.

Methylester des Ylids (VI)

Ylid (II) wird unter Kochen in wasserfreiem Methylalkohol gelöst und 15—30 Min. mit Rückfluß gekocht. Im Vakuum wird der Methylalkoholüberschuß entfernt. Man erhält ein hellgelbes Produkt in Form von leuchtenden Plättchen. Die Verbindung schmilzt bei 82°.

Analyse für $C_{13}H_{12}O_4N_2$ *ber.* : N 10,76 %
gef. : N 10,66 %
10,56 %

Molekulargewicht kryoskopisch in Formamid *ber.* : 260
gef. : 239

Methylester des hydratierten Ylids (*VIII*)

Man löst unter Kochen das hydratierte Ylid (V) in Methylalkohol und kocht 1—2 Std. mit Rückfluß. Den überschüssigen Methylalkohol entfernt man im Vakuum. Man erhält gelbe, glänzende Blättchen. Schmp. 90—92°.

Analyse für $C_{12}H_{14}O_5N_2$ *ber.* : N 10,07 %
gef. : N 10,31 %

bis-Anhydride der Tetrahydropyrido-(1,2-a)-phthalazin-1, 2, 3, 4-tetracarboxylsäure (*IX*)

0,65 g Phthalazin und 1 g Maleinsäureanhydrid werden in je 10 ml wasserfreiem Toluol gelöst. Die Lösungen werden vermischt und etwa 2 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach ungefähr 3/4 Std. beginnt die Abscheidung eines weißen Produktes das von einem harzartigen, dunkelbraunen begleitet ist. Nach 2 Std. ist eine starke Abscheidung einer weißen, kristallinen Masse zu beobachen. Man kühlt ab und trennt das Reaktionsprodukt durch absaugen. Nach Umkristallisieren aus wasserfreiem Toluol erhält man ein weißes, kristallines Pulver mit Schmp. 186—187°.

Dasselbe Produkt kann man auch in fester Phase erhalten wenn man 0,65 g Phthalazin mit 1 g gut gepulvertem Maleinsäureanhydrid vermischt. Am Anfang verflüssigt sich das Gemisch, die Temperatur steigt auf 95—100° an; die Reaktionsmasse verdichtet sich und nach etwa 10 Min. erhärtet sie ganz. Nach Umkristallisieren aus Toloul erhält man weiße Kristalle mit Schmp. 187°.

Ein identisches Produkt erhält man auch beim Erhitzen eines Gemisches von Ylid II mit einer entsprechenden Menge Maleinsäureanhydrid in fester Phase oder als Lösung in wasserfreiem Toluol beim Kochen.

Analyse für $C_{16}H_{10}O_6N_2$ *ber.* : N 8,58 %
gef. : N 8,92 %
8,93 %

Molekulargewicht in Dimethylsulphoxyd *ber.* : 326
gef. : 291

Methyldiester der Tetrahydropyrido-(1,2-a)-phthalazin-1, 2, 3, 4-tetracarboxylsäure (XI)

Produkt (IX) wird mit Methylalkohol mehrere Min. mit Rückfluß gekocht und der Alkoholüberschuß unter Vakuum entfernt. Man erhält eine kristalline hellgelbe Verbindung mit Schmp. 130°.

Analyse für $C_{18}H_{18}O_8N_2$ *ber.* : N 7,17 %
gef. : N 7,64 %

Bariumsalz der Tetrahydropyrido-(1,2-a)-phthalazin-1, 2, 3, 4-tetracarboxylsäure

Verbindung (IX) geht in die entsprechende Säure durch Kochen mit Wasser über. Man filtriert und das Filtrat wird mit einer $BaCl_2$-Lösung behandelt. Das Bariumsalz fällt sofort aus. Das weiße Produkt wird sehr gründlich mit heißem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen, erhält man das weiße Bariumsalz als feines Pulver, das bis 210° keinen Schmelzpunkt besitzt.

Analyse für $C_{16}H_{10}O_8N_2Ba_2$ *ber.* : N 4,42 %
gef. : N 3,88 %

Hydrogenierung des bis-Anhydrids der Tetrahydropyrido-(1,2-a)-phthalazin-1, 2, 3, 4-tetracarboxylsäure (IX)

0,326 g Produkt (IX) werden in wasserfreiem Dioxan gelöst (bei Zimmertemperatur). Man setzt 50 mg auf 10 % Kohle aufgetragenes Palladium hinzu und hydrogeniert. Die Hydrogenierung dauert etwa 2 Std.

Es werden 25,6 cm³ Wasserstoff verbraucht (t = 23°, p = 753 mm) gegenüber 24,408 cm³, berechnet für die Hydrogenierung einer einzigen Doppelbindung.

bis-N-phenylimid der Tetrahydropyrido-(1,2-a)-phthalazin-1, 2, 3, 4-tetracarboxylsäure (XIII)

0,65 g (0,005 Mol) Phthalazin und 1,72 g (0,01 Mol) N-Phenylmaleinimid werden in wasserfreiem Benzol gelöst und die Lösung 4—5 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten und Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Methylalkohol behandelt um das in Methanol unlösliche N-Phenylmaleinimid abzutrennen. Nach Verflüchtigung des Methanols wird mit Wasser zur Entfernung des nicht in Reaktion gegangenen N-Phenylmaleinimids gekocht. Der Rückstand wird aus wäßr. Methanol oder Äthanol umkristallisiert. Man erhält ein kristallines Produkt mit Schmp. 198—199°.

Analyse für $C_{28}H_{20}O_4N_4$ *ber.* : N 11,76 %
gef. : N 12,09 %

Molekulargewicht Benzol *ber.* : 476
gef. : 459

Revue Roumaine de Chimie, 12, 117–123 (1967)

SYNTHESIS OF POLYURETHANE ELASTOMERS, STARTING MATERIALS AND INTERMEDIATES. XIII

EFFECT OF STRUCTURE ON THERMAL STABILITY OF POLYESTER-URETHANES

ALLA PETRUŞ and I. MATEI

Institute of Macromolecular Chemistry "Petru Poni" of the Academy
of the Socialist Republic of Romania
41 A, Aleea Grigore Ghica Vodă, Jassy

Received July 14, 1966

Linear polyester-urethanes with different urethane content have been prepared from 4,4′-dibenzyl diisocyanate and ethylene glycol adipate polyesters of different molecular weights. The kinetics of reactions was followed by viscosity determinations. The effect of the concentration of urethane groups on thermal stability of polymers was also determined. The increase in the ratio of urethane to ester groups in the final product has resulted in the reduced thermal stability.

The reactions of diisocyanates with polyhydroxy compounds like polyether-and polyester glycols acquired a great interest on account of their industrial use in polyurethane synthesis. The mechanism and kinetics of the isocyanate reactions, established for monoisocyanates and alcohols, are the same in the case of diisocyanates with polyether- and polyester glycols. However, there is a much greater complexity of factors in the last case, which influences the reactions' development and the properties of the resulted products.

Bailey and co-workers [1] have studied the reaction of diethylene glycol adipate polyester with various diisocyanates, in comparison with some other alcohols. The effect of temperature on the reactions of diethylene glycol adipate with diisocyanates was studied by McGinn and Spaunburgh,[2] who gave the second order reaction rate constants and activation energies for these reactions. Some data on the effect of the structure of several hydroxyl compounds which are of commercial interest, on their reactivity, were given by Cooper *et al.* [3] Previous works [4-6] dealt with the mechanism and kinetics of the reaction of the melt addition polymerization between ethylene and propylene glycol adipate polyesters and 4,4'-dibenzyl diisocyanate, taken in different molar excesses.

---

[1] M. E. Bailey, V. Kirss and R. G. Spaunburgh, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 794 (1956).

[2] C. E. McGinn and R. G. Spaunburgh ref. J. H. Saunders and K. C. Frisch "Polyurethanes, Chemistry and Technology" Part I, Interscience Publishers, New York, 1962, p. 152.

It is the objective of this paper to study the kinetics of the reaction of 4,4'-dibenzyl diisocyanate with ethylene glycol adipate polyesters, using equivalence between reactants. The molecular weight of ethylene glycol adipate polyester was varied from 600 to 4300. The polyester with a low hydroxyl content required less diisocyanate in order to achieve stoichiometry in the urethane reaction than a polyester with a higher hydroxyl content. The resulted polyester-urethanes are linear and have a different urethane weight per cent, namely a variable ratio of ester to urethane groups.

The effect of the concentration of urethane groups on the thermal stability of polyester-urethanes, was also determined.

EXPERIMENTAL

Materials. Adipic acid *p.a.*, m.p. 151—151.5° and ethylene glycol *p.a.* without further purification have been used. 4,4'-Dibenzyl diisocyanate earlier prepared in our laboratory, [7] was distilled in nitrogen stream under reduced pressure, b.p. 204—205°/1mmHg. The isocyanate content was determined by the chemical method of Stagg [8] which consists in reacting the isocyanate with piperidine and retitrating the piperidine excess with HCl n/10 solution, in the presence of alizarin S. The isocyanate content was 97%. Chlorobenzene used as solvent, was purified by storage on phosphorus pentaoxide and distillation, b.p. 129—130°.

The polyesters from adipic acid and ethylene glycol were prepared by melt polymerization. The ratio of acid to glycol was 1 : 1.5. The polymerization was stopped when the ethylene glycol adipate polyesters reached certain hydroxyl numbers corresponding to the molecular weights from 600 to 4300.

Preparation of polyester-urethanes. Chlorobenzene was used as solvent. Four samples of polyurethanes were prepared by maintaining the equivalence between reactants. The polyester concentration varied from 150—300 g polyester/l chlorobenzene. The reaction temperature was 130 ± 1°. A weak stream of purified and dry nitrogen was blown through during the reaction.

A three necked flask was utilised, fitted with a reflux condenser, a thermometer and a nitrogen inlet tube. Samples were taken out periodically with a pipette, immediately cooled, the polymer separated as described below and the specific viscosity measured in 85 % phenol-water solution in order to determine the polymer chain growth. When the viscosity of the 0.005 g polymer/ml solution reached constant values, the reaction was stopped by cooling the mixture up to room temperature. The polyester-urethanes were separated from the chlorobenzene solution by precipitation wih petroleum ether. The polymer was kept over night in ether petroleum, then dried under vacuum at 30° for 48 hours.

---

[3] W. Cooper, R. W. Pearson and S. Darke, *Ind. Chemist*, **36**, 121 (1960).

[4] I. Matei, E. Cocea and A. Petruş, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Fil. Iaşi*, **13**, (2) 231 (1962).

[5] I. Matei, E. Cocea and A. Petruş, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Fil. Iaşi* **13**, (2) 241 (1962).

[6] I. Matei, E. Cocea and A. Petruş, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Fil. Iaşi*, **14**, (1) 113 (1963).

[7] E. Cocea, A. Caraculacu, C. Mărculescu, A. Petruş and I. Matei, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Fil. Iaşi*, **10**, (2) 261 (1959).

[8] H. E. Stagg, *Analyst*, **71**, 557 (1946).

Polyester-urethanes characterization. The urethane weight per cent was calculated from the nitrogen content of polymer samples. The softening range was determined with a Boetius apparatus.

The viscosity was measured in 85 % phenol-water solution with an Ubbelohde viscosimeter at 20 ± 0.05°. The intrinsic viscosity was obtained by extrapolation to zero concentration of the lines η_{sp}/c *vs.* concentration and $\ln\eta_{rel}/c$ *vs.* concentration.

Heat aging tests were performed with 1 – 2 g samples of polyester-urethanes weighed in small test tubes, by heating in air in an oven at 180 ± 5°. The samples were withdrawn periodically and the loss in weight determined.

The thermogravimetric analysis (TGA) of polyester-urethanes was made with a Ugine-Eyraud thermobalance in air, from 25 – 500°, with the rate of temperature increase established at 10°/min. The change in weight of the sample was listed on a sensitive recorder.

RESULTS AND DISCUSSION

1. *Polyester-urethanes preparation*

The data concerning the polyester-urethanes preparation are shown in table 1.

Table 1

Polyester-urethanes prepared from ethylene glycol adipate polyester and 4,4′-dibenzyl diisocyanate in chlorobenzene at 130°

Sample no.	Hydroxyl content of polyester, %	Mol. weight of polyester M	Conc. of react. solution		Time of reaction min.	+) η_{sp} of poly-urethanes.
			g. polyest. / l. solvent.	m. polyest. / l. solvent.		
1	5.66	600	151	0.251	40	10.5
2	2.44	1390	200	0.143	170	40.9
3	1.66	2046	303	0.143	280	58.2
4	0.79	4284	151	0.035	1200	118.2

+) η_{sp} in phenol-water 85% solution, a concentration of 0.005 g polymer/ml solution has been maintained in all cases.

The concentration of the reaction mixture is not kept constant for the four samples, because the viscosity of the solutions on the last stages of reaction is the greater, the higher the molecular weight of the starting polyester. The low concentration of sample 1 is due to the low solubility of the polyester-urethane obtained. Even in this dilution it is soluble only in boiling chlorobenzene and on slight cooling, the solution becomes opalescent.

The kinetics of addition polymerization is shown in figure 1.

The polymer chain growth as the reaction proceeds, is illustrated by the variation of the solution viscosity measured at the same concentration of 0.005 g polymer/ml in 85 % phenol-water solution. After a while, the viscosity reaches constant or almost constant values — sample 4 — which do not decrease even if heating is carried on. This shows exhibits that no breaking of polymer chain occurs under the reaction conditions.

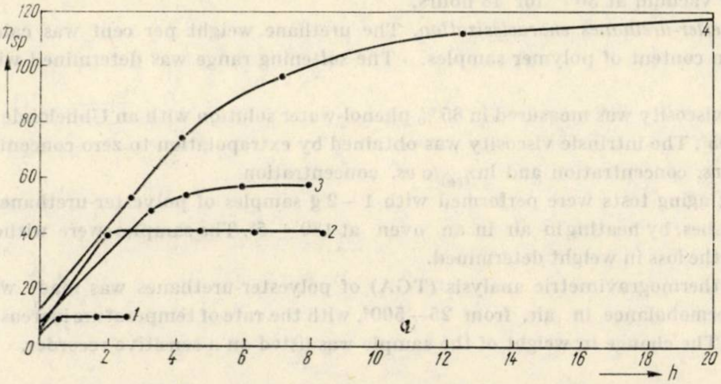


Fig. 1 — Variation with reaction time of the specific viscosity of polyester-urethanes in phenol 85%, a concentration of 0.005 g polymer/ml solution being maintained in all cases. The number of the curve corresponds to that of the sample from table 1.

The reaction time is different, from 40 minutes for the first sample to 1200 minutes for the fourth. The factors which influence the reaction time are the following : the molar concentration (Table 1) and chain mobility, which decreases from sample 1 to sample 4 ; the increasing viscosity of the reaction mixture from sample 1 to 4.

The viscosities of the polyester-urethanes obtained are different, depending on the molecular weight of the starting polyesters.

The intrinsic viscosities of the polyurethanes obtained $[\eta]$ are determined by extrapolation method and their molecular weights are calculated using the following relationship :

$$\log M = 1.17 + 1.73 \log [\eta].$$

The values of K and α were calculated earlier [6]. The degrees of addition polymerization n are obtained from the corresponding molecular weights :

$$n = \frac{M}{m}$$

where m is the molecular weight of the repeating unit. The data on molecular weights are shown in table 2.

The variation of intrinsic viscosities $[\eta]$ of the obtained polyester-urethanes with the hydroxyl content of starting polyesters is given in figure 2.

It is apparent that low molecular weight polyurethanes are obtained from low molecular weight polyesters, the reaction time being short. No breaking of polymer chain occurs as it was already shown. The reaction time increases with the increasing in the molecular weight of the starting

Table 2

Polyester-urethanes prepared from ethylene glycol adipate and 4,4′-dibenzyl diisocyanate

Sample no+)	Intrinsic visc. [η]	Visc. molecular weight, M	n
1	21	2867	3.3
2	75	25930	15.6
3	104	46030	19.9
4	301	287000	63.0

+) The number of the sample corresponds to that from table 1

polyesters, and the molecular weight of polyurethanes attains a very high value, up to 287 000.

The polyester-urethanes prepared differ from each other. Sample 1 is powdery and has no mechanical properties, sample 2 is a translucent film which may be easily broken, sample 3 and especially 4 have good tensile strength and are hardly broken.

As for the solubilities, samples 1 and 2 dissolve within 1–2 hours in 85 % phenol at room temperature, sample 3 within a few hours, while sample 4 only after 24–30 hours, due to its high molecular weight.

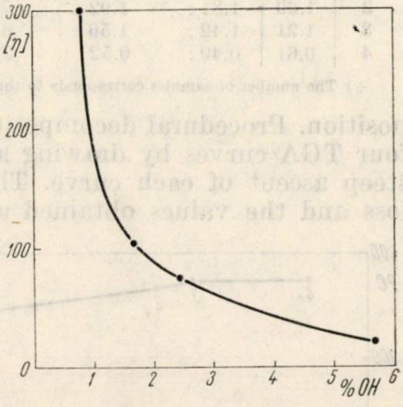


Fig. 2. — Relation between intrinsic viscosity [η] of polyester-urethanes and hydroxyl content of starting polyesters

2. *Thermal characterization of polyester-urethanes*

The data of thermal analyses of polyester-urethanes are shown in table 3.

The % nitrogen content is calculated for the repeating unit, the polyurethanes being obtained with equivalent reactants ratio. The urethane weight per cent concentration [U] is expressed as grammes NHCOO/100 g polymer. The urethane concentration influences the polyurethane properties, as it could be seen from their thermal characterization.

The melting ranges of linear polyester-urethanes are low and, strongly depend both on [U] and on the molecular weight. The melting ranges for samples 1, 2 and 3, decrease as the content of strongly attracting urethane groups decreases, i.e. as the degree of molar cohesion decreases, and at the same time the content of aromatic stiff segments becomes lower. A polyurethane with a low urethane content — sample 3 with 6.47 % NHCOO — melts in the polyesters melting range.[9] Sample 4 has a marked increase of its melting range on account of the very high molecular weight of 287 000. This observation confirms the assumption that most of the strength and of other properties of urethane elastomers are largely due to strong intermolecular forces.[10, 11]

---

[9] R. Hill and E. E. Walker, *J. Polymer Sci.*, **3**, 609 (1948).

The results of thermogravimetric analysis (TGA), in air from 25–500° indicate no changes in the weight of samples up to the beginning of decomposition. Procedural decomposition temperatures can be derived from the four TGA curves by drawing a straight line along the slope of the first steep ascent of each curve. These lines are extrapolated to 0% weight loss and the values obtained are listed in table 3.

Table 3

Polyester-urethanes heat treatment determinations

Sample no.+)	Nitrogen content % calcd.	Nitrogen content % found		U gNHCOO/g polym.	Aromatic content %	Melting range °C	Decomposition temp. (TGA) °C	Weight loss at 180° after 110 hours	Weight loss at 180° after 200 hours
1	3.24	3.54 ;	3.48	14.70	17.5	93–103	345	3.50	5.20
2	1.69	1.81 ;	1.92	7.86	9.1	53–63	368	1.55	2.21
3	1.21	1.42 ;	1.56	6.47	6.5	38–44	374	1.31	1.94
4	0.61	0.49 ;	0.52	2.14	3.3	180–190	375	1.10	1.45

+) The number of samples corresponds to that from Table 1.

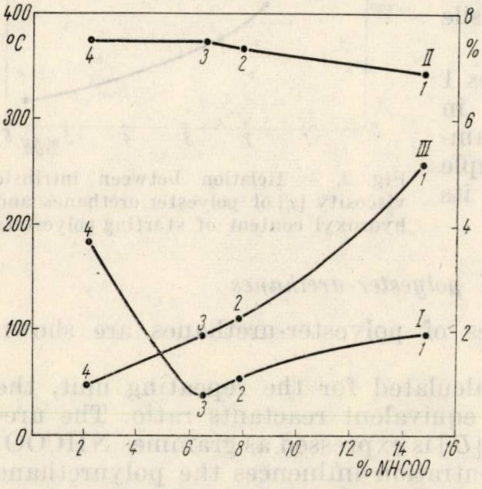


Fig. 3. — Heat treatment determinations of polyester-urethanes. I- Melting points dependence on the urethane content [*U*] of polymers. II- Relation between decomposition temperatures and urethane content of polymers. III- Weight loss variation after 200 hours heating in air at 180° function of urethane content of polymers.

The procedural decomposition temperatures of linear polyester-urethanes are the lower, the greater the urethane weight per cent (fig.3), curve II). This proves that urethane groups are not as resistant to decomposition at high temperatures as the ester groups.[12–15]

The results of heat aging tests of polyester-urethanes in air, at 180 ± 5°, i.e. below their decomposition temperatures, are given as plots of the weight loss *versus* time (fig. 4) and of weight loss after 200 hours of heating *versus* urethane content [*U*](fig. 3, curve III). The same conclusion as in TGA analysis is apparent, i.e. that an increase in the urethane content, decreases the resistance to heat aging. The weight loss after 200 hours heat aging at 180° is only up to 5%, while Engel and co-workers[12] have

---

[10] K. A. Pigott, B. F. Frye, K. R. Allen, S. Steingiser, W. C. Darr, J. H. Saunders and E. E. Hardy, *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 391 (1960).

[11] C. S. Schollenberger, H. Scott and G. R. Moole, *Rubber World*, **137**, (4) 549 (1958).

[12] J. H. Engel, S. Reegen and P. Weiss, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7** (5), 1679 (1963).

reported 12—14% of weight loss under similar conditions of heating for cross-linked polyester-urethanes from adipic acid, trimethylolpropane and ethylene glycol. These higher weight losses are probably due to the presence of urethane groups linked to a secondary C atom, which are less stable than those linked to primary C atoms.[14]

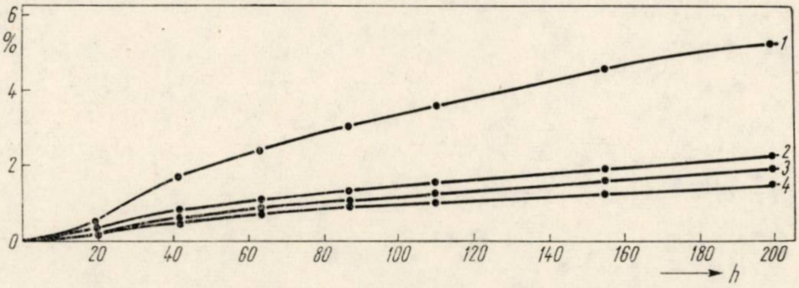


Fig. 4. — Heat aging of polyester-urethanes at 180° in the air.

---

[13] N. S. Rapp and J. D. Ingham, *J. Polymer Sci.*, **A 2** (2), 689, (1964).

[14] J. D. Ingham and N. S. Rapp, *J. Polymer Sci.*, **A 2** (11), 4941 (1964).

[15] R. Simha, J. D. Ingham, N. S. Rapp and J. Hardy, *Polymer Letters*, **B 2** (7) 675, 1964).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 125–130 (1967

SYNTHESES OF POLYURETHANE ELASTOMERS, STARTING MATERIALS AND INTERMEDIATES. XIV

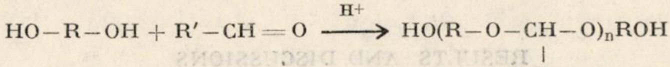
POLYACETAL-URETHANES

LAURA MĂNDĂȘESCU, M. POPOVICI and I. MATEI
Institute of Macromolecular Chemistry "Petru Poni"
of the Academy of the Socialist Republic of Romania, 41 A, Aleea Grigore Ghica Vodă, Jassy

Received July 25, 1966

Linear, in –OH ending polyacetals as intermediates in the polyurethanes synthesis are described. A linear polyformal of the formula : $(CH_2O.CH_2CH_2O.CH_2CH_2O)_x$, from diethylene glycol and formaldehyde was obtained. The literature data concerning this reaction describe the formation of a cyclic compound. The effect of the polyacetal structure on temperature stability of polyacetal-urethanes was investigated.

The condensation reaction of an aldehyde with α, ω-glycols represents a suitable method to obtain linear polyacetals ending in OH groups with C–O–C bonds in the chain :



$$HO-R-OH + R'-CH=O \xrightarrow{H^+} HO(R-O-\underset{\textstyle R}{\underset{|}{CH}}-O)_nROH$$

Compounds of this type are potential intermediates in the synthesis of hard polyurethanes foams which are now used as oscillation dampers. [1]

There are few literature data concerning the polyacetal-urethanes. Schonfeld [2a] dealt with polythioformal-urethanes from polythioformals and tolylendiisocyanate, relating the characteristics of the resulted elastomers to the crosslinking density. He obtained also a homologous series of polyformals from simple glycols having a carbon content of two through ten atoms, as intermediates for polyurethanes synthesis, and investigated the influence of the starting glycols on the physical properties of the polyformals. [2b]

Our objective has been to obtain and characterize some linear polyacetals, to synthesize polyurethanes using these polyacetals as intermediates and to correlate the effect of polyacetal structure with temperature stability of the resulted polyacetal-urethanes.

---

[1] O. Bayer and F. Müller, *Angew. Chem.*, **72**, 1938 (1960).

[2] E. Schonfeld, a) *J. Polymer Sci.*, **49**, 277 (1961) ; b) *ibid.*, **59**, 87 (1962).

EXPERIMENTAL

Polyacetals. Simple glycols having a carbon content of two through six atoms as well as di- and triethylene glycols were used as hydroxyl moiety. Polyacetals were thus prepared using paraformaldehyde, paraaldehyde, benzaldehyde and *o*- and *p*-nitrobenzaldehyde according to a method described in the literature[2] which we modified by replacing the catalyst (*p*-toluenesulphonic acid) with a cation exchange resin, Permutit R. S. The advantage consists in the simplicity of separating the catalyst and the possibility of its repeated utilization. The condensation reaction was carried out in refluxing benzene, the resulted water being removed azeotropically.The reaction was stopped after the calculated water quantity was collected. After removal of the solvent, the polymers were heated 3—5 hours at 160° and 2 mm Hg. The results are illustrated in tables 1 and 2.

Polyacetal-urethanes were obtained by polyaddition of polyacetals to 4,4′-dibenzyl diisocyanate (98 % NCO content). The reaction was carried out in anhydrous chlorbenzene under purified nitrogen, by heating for 5 hours at 100° ± 2 ; the reagents have been taken in an equimolecular ratio. The polyurethanes were isolated from the cooled solution by precipitating in ether petroleum. After repeated washings with ether petroleum, the products were dried in vacuum at 40° for 48—72 hours.

Thermogravimetric analysis. In a quartz crucible polyurethanes samples (0.05—0.07 g) were subjected to thermogravimetric analysis from 26—400° with the temperature rate increase established at 8°/min. The change in weight of the sample was detected on a Ugine Eyraud balance and registered on a sensitive recorder.

Heat aging tests. Samples of polymers (1.5—3 g) weighed in small test tubes, were heated in an oven at 150 ± 5°, in air. The samples were withdrawn periodically and the loss in weight determined.

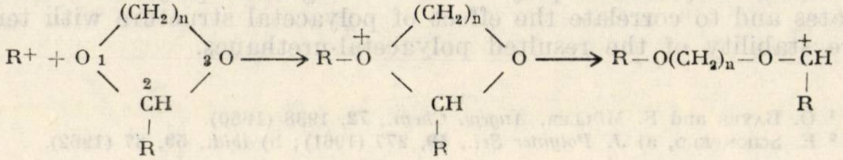
The viscosities of the polyacetal-urethanes were determined by measurements made at 20 ± 0.1° with a Ubelhode viscosimeter using solutions of different concentrations in 85 % aqueous phenol.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The condensation reaction of glycols having a carbon content of two through six atoms with the benzaldehyde and acetaldehyde has resulted in two groups of products :

1) Cyclic acetals of 5, 6 and 7 atoms when the number of carbon atoms of the glycols was 2, 3 or 4 (table 1).

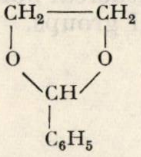
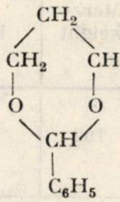
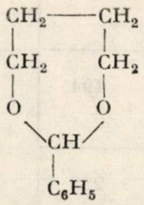
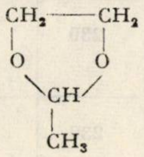
Analogous compounds have been obtained by Schonfeld[2b] using the paraformaldehyde. Attempts to polymerize the cyclic acetals having a substituent at the C_2-atom with initiators effective for the cyclic formals polymerization, have failed. The initiator attacks the oxygen atom of the substituted cyclic acetal and the oxonium ion formed will produce a carbonium ion at the C_2-atom :



However the carbonium ion cannot attack the oxygen atom of the other monomer because of the steric hindrance of the substituent at the carbonium ion and at the C_2-atom of the monomer.[3] The cyclic acetals are described in table 1.

Table 1

Cyclic acetals

Formula	B.p., °C/mm	n_D^{20}	Anal.			
			C %		H %	
			Calc.	Found	Calc.	Found
	75/2	1.5257	72.00	71.65	6.66	6.47
	m.p., 48–49 95/2	1.5179	73.17	73.32	7.31	7.07
	84/3	1.5257	74.15	73.97	7.86	7.53
	48/20	1.4810	54.54	55.07	9.09	8.93

2) Linear polyacetals have been formed by the reaction of higher glycols (pentamethylene and hexamethylene glycols) and di- and triethylene glycols. Besides acet- and benzaldehyde there were also used the formaldehyde and the *o*- and *p*-nitrobenzaldehyde. In this connection we must show that the literature data[4,5] describe the product of reaction

---

[3] M. Okada, Y. Yamashita and Y. Yshii, *Makromol. Chem.*, **80**, 196 (1964).

[4] G. W. Seymour, U. S. Pat. 2,031,619, February 25 (1936); *Chem. Abstr.*, **30**, 2208 (1936).

[5] M. J. Astle, J. A. Zaslowski and P. S. Lafyatis, *Ind. and Eng. Chem.*, **46**, 787 (1954).

of the diethylene glycol and paraformaldehyde as an 8-atoms cyclic compound, trioxocan. The mentioned authors [5] polymerize the cyclic compound with acid catalyst without characterizing the resulted polymer. By carrying out this condensation reaction under our working conditions, only linear polyformals ending in OH groups were obtained, whose OH content varied from 10 to 99 corresponding to molecular weights of 1 000 – 11 500. The structure of this polyformal can be written as follows:

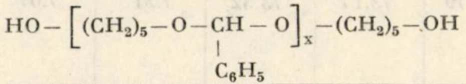
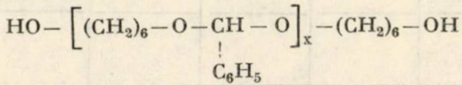
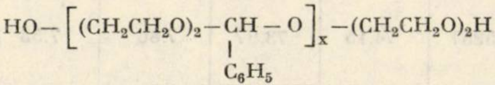
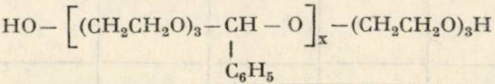
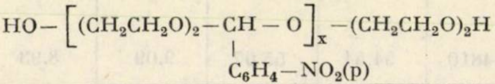
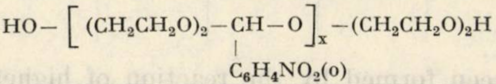
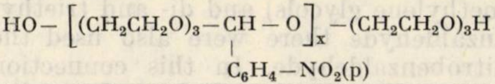
$$HO(CH_2CH_2O)_2CH_2O\ _x(CH_2CH_2O)_2H$$

The IR spectra of this polyformal and of the polyacetals show four wide, superposed bands between 1040 and 1180 cm^{-1}, for the ethereal bond and a band at 3550 cm^{-1} characteristic to the presence of OH groups.

The polyacetals are listed in table 2.

Table 2

Polyacetals

Formula	OH no.	$\overline{M}_n$	Mer. weight	D.P.
 $HO-\left[(CH_2)_5-O-\underset{C_6H_5}{\underset{\mid}{CH}}-O\right]_x-(CH_2)_5-OH$	53.2	2109	192	12
 $HO-\left[(CH_2)_6-O-\underset{C_6H_5}{\underset{\mid}{CH}}-O\right]_x-(CH_2)_6-OH$	44.4	2487	206	12
 $HO-\left[(CH_2CH_2O)_2-\underset{C_6H_5}{\underset{\mid}{CH}}-O\right]_x-(CH_2CH_2O)_2H$	40	2830	194	14
 $HO-\left[(CH_2CH_2O)_3-\underset{C_6H_5}{\underset{\mid}{CH}}-O\right]_x-(CH_2CH_2O)_3H$	40.6	2763	238	11
 $HO-\left[(CH_2CH_2O)_2-\underset{C_6H_4-NO_2(p)}{\underset{\mid}{CH}}-O\right]_x-(CH_2CH_2O)_2H$	48.3	2321	239	9
 $HO-\left[(CH_2CH_2O)_2-\underset{C_6H_4NO_2(o)}{\underset{\mid}{CH}}-O\right]_x-(CH_2CH_2O)_2H$	54	2077	239	8
 $HO-\left[(CH_2CH_2O)_3-\underset{C_6H_4-NO_2(p)}{\underset{\mid}{CH}}-O\right]_x-(CH_2CH_2O)_3H$	61	1835	283	6
$HO-\left[(CH_2CH_2O)_2-CH_2-O\right]_x-(CH_2CH_2O)_2H$	50.8	2208	118	18
$HO-\left[(CH_2CH_2O)_3-CH_2-O\right]_x-(CH_2CH_2O)_3-H$	30.1	3720	162	23

The polyacetals can be considered as a particular type of polyethers having the relatively nonpolar C—O—C bonds occurring periodically in the polymer chain. They are either syrupy, undistillable liquids or low melting waxy solids. Because of the presence of recurring ethereal bonds which activate the rotation of the neighbouring carbon bonds [6] an increased flexibility in the polymer molecule can be anticipated. The polyacetals obtained are intermediates in the polyurethanes synthesis giving hard elastomers with an amberlike transparence.

EFFECT OF POLYACETAL-URETHANES STRUCTURE ON THE TEMPERATURE STABILITY

The polyacetals were prepared starting trom diethylene glycol and paraformaldehyde, paraaldehyde, benzaldehyde and *o*- and *p*-nitrobenzaldehyde, at a constant hydroxyl number. The polyacetals were reacted with 4,4′-dibenzyldiisocyanate in order to obtain linear polyacetal-urethanes, which differ by the substituent at the aldehydic carbon. The polymers were subjected to thermogravimetric analysis in air from 26—400° and the results are given in table 3.

Table 3

Thermogravimetric analysis in air of polyacetal urethanes from polyacetals and 4,4′-dibenzyl diisocyanate

Aldehyde in the polyacetal	Decomposition temperatures °C	% Weight loss at 350°
benzaldehyde	unstable at room temperature	—
o-nitrobenzaldehyde	68	63
p-nitrobenzaldehyde	106	64
acetaldehyde	105	87
formaldehyde	212	37

As can be seen the polyacetal-urethanes having a pendant group to the chain are much more instable, the substituent of the methylene group weakening the acetal bond. The polyacetal-urethanes without branched groups in the chain (polyformal-urethanes) are more resistant on thermic treatment. In order to establish the effect of hydroxyl number (or the concentration of urethanes groups) on the temperature stability of the polyformal-urethanes, heat aging tests were performed on polymers prepared from polyformals, whose hydroxyl content varied from 23 to 99, and dibenzyl diisocyanate. The concentration of urethanes groups NHCOO, ranged from 1.5%—8.4%. The samples were heated in oven at 150 ± 5°, therefore under their decomposition temperature, for 216 hours. The results of the heat aging are given in table 4 and figures 1 and 2.

---

[6] J. H. SAUNDERS and K. C. FRISCH, "Polyurethanes. I. Chemistry", Interscience, New York, 1962, p. 271.

It is apparent that the resistance to heat aging decreases as the concentration of the urethanes groups decreases. Also the increase in the number of urethanes groups has resulted in the enhanced resistance to thermic treatment. Therefore, in the case of polyformal-urethanes it is the urethane group which is more stable than the acetal group, contrary to the polyester-urethanes where the ester groups are more stable to decomposition at high temperatures.[7]

Table 4

Heat aging resistance of polyformal-urethanes depending upon the NHCOO concentration

Mol. weight of polyformals	%NHCOO	[η]	% Weight loss after 216 hours at 150°C
1130	8.4	0.185	6.5
1934	5.3	0.425	8.5
3535	3.1	0.428	17.0
4989	2.0	0.442	40.0

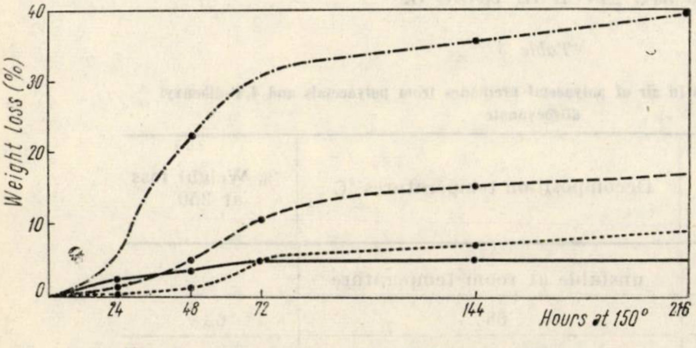


Fig. 1. — Heat aging of polyformal-urethanes : (------)[NHCOO] = 8.4 ; (. . .)[NHCOO] = 5.3 ; (— — —) [NHCOO] = 3.1 ; (— . — .)[NHCOO] = 2.0

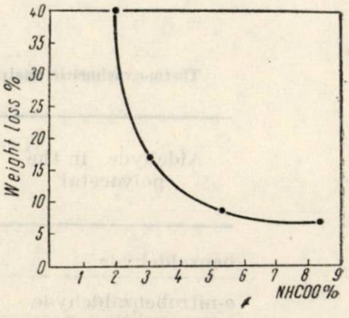


Fig. 2. — Dependence of % weight loss on the NHCOO-density after 216 hours at 150°.

In figure 2 the results of heat aging at 150 ± 5° after 216 hours are given as plots of the weight loss *versus* urethanes groups concentration.

[7] J. H. Engel, S. L. Reegen and P. Weiss, *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 1679 (1963).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 131–137 (1967)

POLYMERS WITH CONJUGATED DOUBLE BONDS FROM MELAMINE, BENZOGUANAMINE AND COMPOUNDS CONTAINING CARBONYL GROUPS

I. GAVĂT, A. DRĂGĂNESCU and C. STOICESCU

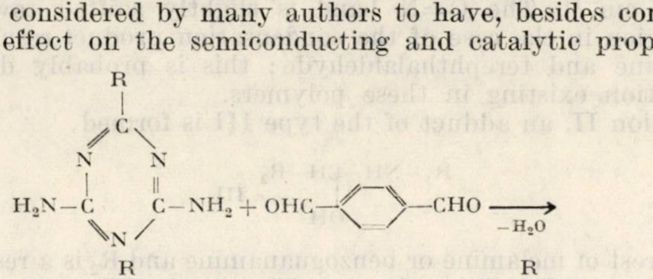
Institute of Physical Chemistry,
Academy of the Socialist Republic of Romania
23, str. Dumbrava Roșie, Bucharest 9

Received October 3, 1966

Polymers with conjugated double bonds in the molecule have been investigated for their specific properties of thermal stability, semiconductivity and catalysis. To obtain such polymers, either melamine or benzoguanamine has been condensed with terephthalaldehyde or 2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazine. The condensation was carried out at high temperatures in solvents with and without strong dehydration agents. The thermal stability of the polymers has been determined through heating and determination of the volatile components or by the thermogravimetric method.

Polymers with conjugated double bonds in their chain have been investigated lately for their specific properties of thermal stability, semiconductivity and as catalysts.

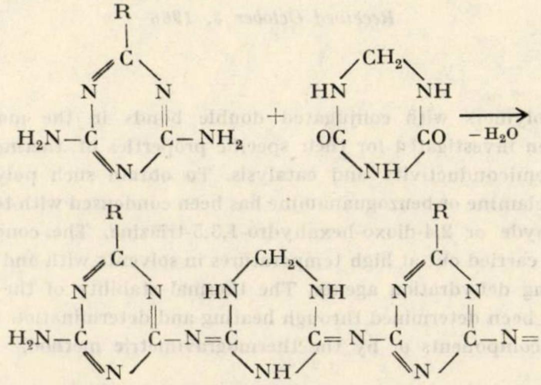
Based on these considerations a number of polymers were synthesised by condensing melamine or benzoguanamine with terephthalaldehyde or with 2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazine (DHT) in order to obtain polymers containing the nitrogen heteroatom. The presence of nitrogen is considered by many authors to have, besides conjugation, an additional effect on the semiconducting and catalytic properties.



I; R = NH_2, C_6H_5

Benzoguanamine has been used with a view to obtain polymers in which any participation in the reaction of the third NH_2 group of the melamine should not be possible. DHT has been used in order to find out the extent, the mentioned properties are affected by the interruption of the conjugation over the whole molecule and at the same time to increase the percentage of the heteroatom.

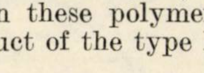
Condensations of this kind are achieved in similar cases at temperatures over 150° in the melt. In the present case, owing to the fact that both melamine and DHT decompose on melting, the reaction has been carried out in solvents with high boiling points and in a heterogeneous phase with stirring, since melamine and benzoguanamine do not dissolve in ordinary solvents.



II; R = C_6H_5, NH_2

In all these condensation reactions, 1 : 1 molar ratios, temperatures between 225. . .240° and an inert gas atmosphere have been used. Under these conditions, the elimination of water occurs only in reaction I, a fact which is confirmed by the existence in the IR spectrum of the characteristic bands[1] for C=N, outside the cycle (1640. . .1690 cm^{-1}) and N–C (1250. . .1360 cm^{-1}). The C=N band is slightly shifted towards the 1500 cm^{-1} region in the case of the condensation product resulting from benzoguanamine and terephthalaldehyde; this is probably due to the high conjugation existing in these polymers.

In reaction II, an adduct of the type III is formed



$$R_1-NH-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-R_2 \qquad III$$

where R_1 is a rest of melamine or benzoguanamine and R_2 is a rest of DHT. This has been established by the detection in the IR spectrum of the tertiary OH group (the 1150 cm^{-1} band).

In order to obtain products with a higher degree of condensation and products of type II from III, the condensation reactions were performed also in the presence of strong dehydrating agents such as anhydrous zinc chloride and polyphosphoric acid.

---

[1] K. Nakanishi, "Infrakrasnyie spectry i stroenie organicheskikh soedinenii", Izdatelstvo Mir, Moscow, 1965, p. 207.

Under these working conditions the intensity of the tertiary OH band in the IR spectrum decreases considerably, showing that an appreciable amount of products of type II are also formed.

At the same time the intensity of the C=O band decreases and even disappears in the case of benzoguanamine and DHT which means that the products thus obtained have considerably higher molecular weights.

The actual molecular weights could not be determined since the condensation products were not soluble in usual solvents.

The polymers obtained in the presence of anhydrous zinc chloride include in their molecule zinc (not $ZnCl_2$ or $ZnCl^-$), while those obtained with polyphosphoric acid contain phosphorus, the least amount of the latter being in the benzoguanamine and terephthalaldehyde polymer.

The melamine and DHT polymers exhibit in the IR spectrum the P=O (1232...1300 cm^{-1}) and the P–OH (2560...2700 cm^{-1}) bands, while the other polymers only the P=O band.

This proves that phosphoric acid and zinc chloride react with the NH_2 and possibly also with the NH groups existing in the polymer structure forming cross-links and resulting in an increase in the molecular weight. The zinc and phosphorus content is shown in table 2.

Polymers which are synthesised in nitrobenzene retain larger or smaller amounts of the latter which can be removed only by heating up to 180° in a vacuum of 1 Torr.

The thermal stability of the polymers has been determined by heating up to 300...325° in a stream of oxygen free argon. It has been found out that all polymers are stable up to 225°; at higher temperatures they show losses varying between 30...75 per cent (by raising the temperature up to 325° and extending the heating time from 4 to 7 hr). The most stable polymers are those obtained in the presence of dehydrating agents (tables 3 and 4).

The thermal stability has been determined also with a balance of the "Derivatograph" type adapted to maintain an inert atmosphere. Up to the temperature of 600° the polymers obtained from melamine and terephthalaldehyde or DHT in the presence of zinc chloride show losses of about 80 per cent, whereas polymers prepared without zinc chloride are completely degraded.

The polymers show also catalytic activity; the results will be presented in another paper.

EXPERIMENTAL

The condensations were carried out in the heterogeneous phase since most of the products used are not soluble in ordinary solvents. The solvents used were xylene and nitrobenzene.

All condensations occurred under stirring and in an atmosphere of purified argon; throughout the condensation, the solvent was distilled but finally a small amount of solvent was still present.

The working conditions and the results are given in table 1.

Table 1

Polymer preparation

COMPOUNDS			Molar ratio A : B : C	Condensation time, hrs	Soluble in cold water %	Soluble in boiling water %	Insoluble %
A	B	C					
Melamine	DHT	—	1 : 1 : 0 $^{a)}$	2.0	6.2	60.8	32.9
,,	DHT	$ZnCl_2$	1 : 1 : 1 $^{a)}$	2.5	30.2	14.0	55.7
,,	DHT	PPA	1 : 1 : 1.25 $^{b)c)}$	2.25	44.6	26.0	29.3
,,	Terephthalaldehyde	—	1 : 1 : 0 $^{a)}$	2.0	0.6	52.8	46.5
,,	Terephthalaldehyde	$ZnCl_2$	1 : 1 : 1 $^{a)}$	2.0	47.5	33.0	19.4
,,	Terephthalaldehyde	PPA	1 : 1 : 1.25 $^{b)c)}$	2.0	43.8	36.6	19.5
Benzoguanamine	DHT	—	1 : 1 : 0 $^{a)}$	2.5	42.5	35.7	21.7
,,	DHT	$ZnCl_2$	1 : 1 : 1 $^{a)}$	2.5	27.3	30.7	41.9
,,	DHT	PPA	1 : 1 : 1.25 $^{b)c)}$	1.0	30.6	47.4	21.9
,,	Terephthalaldehyde	—	1 : 1 : 0 $^{a)}$	2.5	32.5	2.2	65.2
,,	Terephthalaldehyde	$ZnCl_2$	1 : 1 : 1 $^{a)}$	3	2.4	12.2	85.3
,,	Terephthalaldehyde	PPA	1 : 1 : 1.25 $^{b)c)}$	1.5	28.6	51.8	19.5

a) Solvent: nitrobenzene, 11 moles
b) Calculated in P_2O_5 moles
c) Solvent: xylene, 28 moles

A. *Condensation in the presence of solvents. Melamine with 2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazine (DHT)*

DHT has been prepared by the method of Slezak and co-workers.[2]

During condensation no water and no NH_3 evolved. The residual solvent was removed at 50° under a vacuum of 15 Torr.

The condensation product was washed with ethyl ether in order to remove the nitrobenzene and then extracted once with about 25 times its volume of cold water; the extraction was repeated 3...4 times with water heated up to the boiling point, until no products were extracted.

After each extraction, the product was hot filtered and then dried in vacuum at room temperature, over P_2O_5.

The dry product is white and insoluble in usual solvents but only less than 0.5 per cent in 85% HCOOH and in concentrated H_2SO_4.

Calcd. for $C_9H_{16}N_{12}O_4$ (Melamine : DHT = 1 : 2): C, 30.33%; H, 4.49%; N, 47.19%; O, 17.97%.

Found: C, 28.67%; H, 4.07%; N, 46.97%; O, 20.29%.

---

[2] F. B. Slezak, A. Hirsch, L. I. Kriven and H. A. McElravy, *J. Org. Chem.*, **25**, 1672 (1960).

Melamine with terephthalaldehyde. The procedure applied was the same as before ; the product has a light yellow colour and is soluble in the same solvents.

Calcd. for $C_{30}H_{30}N_{12}O_6$ (Melamine : terephthalaldehyde = 2 : 3) : C, 55.04 % ; H, 4.58 % ; N, 25.68 % ; O, 14.67 %.

Found : C, 55.84 % ; H, 6.65 % ; N, 27.26 % ; O, 10.25 %.

Benzoguanamine with 2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazine. The same procedure as above ; the condensation product has a light brown colour and is soluble in the same solvents.

Calcd. for $C_{21}H_{23}N_{13}O_2$ (Benzoguanamine : DHT = 2 : 1) : C, 51.53 % ; H, 4.70 % ; N, 37.21 % ; O, 6.54 %.

Found : C, 53.30 % ; H, 5.06 % ; N, 33.56 % ; O, 8.08 %.

Benzoguanamine with terephthalaldehyde. The condensation was carried out as stated previously except that at the boiling point of the nitrobenzene, the reacting mixture became homogeneous.

Calcd. for $C_{28}H_{24}N_{10}O_2$ (Benzoguanamine : terephthalaldehyde = 2 : 1) : C, 61.41 % ; H, 4.72 % ; N, 27.55 % ; O, 6.32 %.

Found : C, 63.55 % ; H, 4.92 % ; N, 25.56 % ; O, 5.97 %.

B. *Condensations in the presence of solvents and zinc chloride*. The nonpurified condensation products mentioned in section **A** were further treated in boiling nitrobenzene with anhydrous $ZnCl_2$. No dehydration effect whatever was obtained after 2 hr when 5 per cent (by weight) $ZnCl_2$ as to the condensation product, was added. This effect was achieved however when using 1 mole of $ZnCl_2$ (see table 1). After the condensation was completed, the products were treated as shown in section **A**. It should be pointed out that all products obtained in the presence of $ZnCl_2$ are of a darker colour and particularly those derived from benzoguanamine. The purified products contain zinc but not $ZnCl_2$; the polymers do not contain chlorine ; they do not melt below 360°, are not soluble in organic solvents and are slightly soluble in concentrated H_2SO_4.

The zinc was determined by the method of G. Spacu and C. Macarovici.

C. *Condensation in the presence of solvents and polyphosphoric acid*. The nonpurified condensation products mentioned in section **A** were further heated up in a solution of polyphosphoric acid in a mixture of ethyl ether and chloroform.[3] After removing the solvents, xylene was added and the solution brought up to boiling point (see table 1) in accordance with Y. Iwakura and co-workers.[4]

The condensation products have the same dark colour as the products mentioned in section **B** and are insoluble in usual solvents too ; they also do not melt below 360°. The products contain phosphorus (see table 2).

Table 2

Zinc and phosphorus content of products resulting from condensation in the presence of $ZnCl_2$ or PPA

Condensation product	% Zn	% P
Melamine — DHT	3.85	4.16
Melamine — terephthalaldehyde	8.05	0.76
Benzoguanamine — DHT	4.11	4.38
Benzoguanamine — terephthalaldehyde	1.59	0.02

---

[3] Y. Iwakura, K. Uno and Y. Imai, *Makromol. Chem.*, **77**, 33, 41 (1964).

[4] M. Imoto, T. Toda and K. Takemoto, *Makromol. Chem.*, **85**, 173 (1965).

The purifying method applied to the polymers, after the condensation reaction, was the same as that described in sections **A** and **B**.

The phosphorus was determined by the photocolorimetric method.

Thermal stability of polymers

The thermal stability of the polymers was determined both by heating up to 300...325° in an argon atmosphere and with a thermal balance.

Table 3

Thermal stability of condensation products obtained in solvents

Condensation product	Temp. °C	Time min.	Product left after heating %	Basicity in % NH_3 (by weight)
Melamine – DHT	225...300	40	—	0.195
	300...325	420	28.21	2.255
Melamine – terephthal-aldehyde	225...300	40	—	0.485
	300...325	360	64.93	3.910
Benzoguanamine – DHT	225...300	40	—	0.669
	300...325	270	24.51	1.325
Benzoguanamine – terephthal-aldehyde	225...300	40	—	0.000
	300	90	67.21	0.197

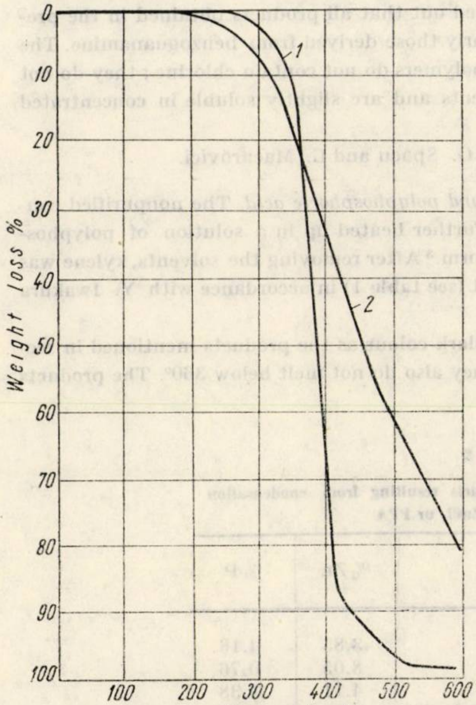


Fig. 1. – Thermogravimetric curve for the degradation of melamine-DHT polymers: *1*, in nitrobenzene; *2*, with $ZnCl_2$.

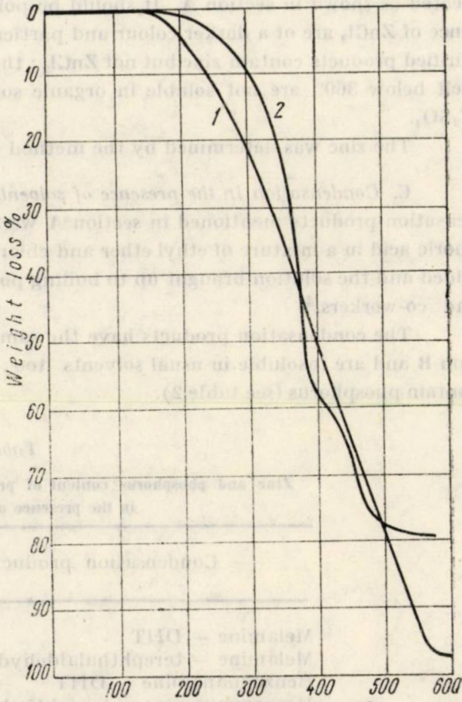


Fig. 2. – Thermogravimetric curve for the degradation of melamine-terephthalaldehyde polymers: *1*, in nitrobenzene; *2*, with $ZnCl_2$.

When heating in a continuous argon flow, the gases evolved were collected in a flask containing a 0.5 N solution of sulfuric acid ; the basicity was determined by a new acid titration and was expressed in per cent NH_3 (by weight).

Table 3 shows the results for the condensation products obtained in solvents (method A). All the products show no weight loss up to 225°.

As may be seen in table 4, the condensation products obtained in the presence of zinc chloride and polyphosphoric acid show a comparatively higher thermal stability. It should be noticed however, from the example quoted, that the amount of ammonia evolved for the condensation product obtained in the presence of $ZnCl_2$ is higher, owing probably to the catalytic action of the zinc which is present in the condensation product.

Table 4

Thermal stability of condensation products obtained by various methods

Condensation product	Method	Temp. °C	Time min.	Product left after heating %	Basicity in % NH_3 (by weight)
Melamine – DHT	Nitrobenzene	225–325	460	28.21	2.45
Melamine – DHT	$ZnCl_2$	225–300	220	66.20	4.76
Melamine – DHT	Polyphosphoric acid	225–300	340	78.80	1.25

The thermal stability has been effected also with a balance of the Derivatograph type (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, Hungary) adapted for maintaining an inert atmosphere (nitrogen). The thermal stability was measured by loss of weight. The heating was carried out up to 600° at a rate of 10°/min on polymer samples of 20...100 mg. The results are shown in figures 1 and 2.

Acknowledgement. We take this opportunity to express our gratitude to Dr Eugen Segal for having performed the thermogravimetric curves.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 139–144 (1967)

LA SÉPARATION DU NIOBIUM D'AVEC LE TANTALE PAR CHROMATOGRAPHIE EN COUCHE MINCE

C. DRĂGULESCU, S. FRUCHTER et M. ZAHARIA

Institut de Chimie Inorganique de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, 1, str. Polizu

Institut de Recherches Chimiques (ICECHIM), 202, spl. Independenţei

Reçu le 6 octobre 1966

On a réalisé la séparation quantitative du niobium d'avec le tantale, effectuée à partir des solutions de complexes oxaliques, par chromatographie en couche de cellulose contenant des résines anionitiques et en utilisant comme éluant un mélange de HCl (0,7 mole/l), $C_2H_2O_4$ (2 mole/l), acétone + eau (1 : 1). Pour l'identification colorimétrique on a employé une solution alcoolique d'acide gallique qui colore en jaune la tache de tantale (en milieu faiblement acide) et en brun-rouge celle de niobium (en milieu alcalin). Les valeurs R_F sont : R_F Nb = 0,67 et R_F Ta = 0,41.

Les premiers résultats concernant la séparation du niobium d'avec le tantale par chromatographie ont été obtenus entre 1950–1952.[1–6] Les auteurs ont réussi à réaliser une séparation de ces deux métaux, en employant la technique de la chromatographie sur colonne de cellulose. La méthode consiste à extraire le niobium et le tantale des fluorures à l'aide de la méthyl-éthylcétone, en présence de la cellulose comme adsorbant.

En utilisant la même technique que Williams,[3] Borrneman[7] a réussi à séparer le niobium et le tantale d'avec le titane.

On a encore étudié des colonnes remplies avec d'autres matériaux. Ainsi Tihomirov[8] et Schäfer[9] ont utilisé une colonne d'alumine en vue de séparer le niobium d'avec le tantale, tandis que Alexandrova et Chmu-

---

[1] F. H. Burstall, P. J. Swain, A. F. Williams et A. G. Wood, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 1497.

[2] F. H. Burstall et A. F. Williams, *Analyst*, **77**, 983–99 (1952).

[3] A. F. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3155.

[4] R. A. Mercer et A. F. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3399.

[5] R. A. Mercer et R. A. Wells, *Analyst*, **79**, 339 (1954).

[6] A. G. Wood, « National Chemical Laboratory Report ». CRL/AE, Teddington, Middlesex, 1950, p. 62, *Nucl. Sci. Abstr.*, **288**, 1802 (1951).

[7] I. D. Borrneman-Starynekvich, « Symposium Materialy Soveshchaniya po Primeneniyu Ionogo Obmena v Tsvetnoi Metallurgii », 1957, p. 80.

[8] N. Tihomirov, *Compt. rend.*, 236, 1263 (1953).

[9] H. Schäfer, *Angew. Chem.*, **71**, 153 (1959).

tov[10] ont utilisé dans le même but une colonne de charbon activé, saturée avec de l'acide phénylarsonique.

Compte tenu de la rapidité et la précision des résultats, l'application de la chromatographie sur papier, en vue de la séparation et de la détermination du niobium et du tantale représente un progrès dans la microanalyse de ces deux éléments.

Hunt et Wells[11, 12] de même que Scott et Magee[13] ont utilisé des solutions de fluorures de niobium et de tantale, des mélanges de cétones et d'acide fluorhydrique comme solvants, l'élution pouvant être effectuée et par la technique ascendante ou descendante sur des bandes de papier. Un système analogue à celui utilisé par Hunt et Wells,[11] en vue de la séparation du niobium et du tantale d'avec le titane, a été proposé par Bogdanova.[14]

E. Bruninx et autres[15] recommandent, pour la séparation de ces deux éléments des solutions de complexes oxaliques, un mélange de méthyl-éthylcétone et de HCl 10 N.

J. M. Cabral,[16] Martin et Magee[17] ont étudié la séparation d'un mélange de tantale, niobium et titane, en utilisant comme éluant la méthyl-éthylcétone — acide chlorhydrique ou la méthyl-éthylcétone — acide sulfurique, ou encore des mélanges d'alcools et de cétones — acide fluorhydrique ou acide nitrique—acide chlorhydrique.

T. Năşcuţiu[18] réussit une excellente séparation du tantale, du niobium et du hafnium en utilisant l'acétyl-acétone ou le dioxanne mélangés à l'acide fluorhydrique — eau, ou bien à l'acide fluorhydrique — acide oxalique ou à l'acide fluorhydrique — acide tartrique.

Hu-Zhi-tei et Liu-Cheng-li[19] ont employé dans leurs travaux la chromatographie sur papier à phases inversées, en utilisant comme phase stationnaire le tributyl-phosphate et l'acide tanique 20% et comme phase mobile un mélange de thiocyanate d'ammonium, d'acide oxalique et d'acide chlorhydrique. La séparation par chromatographie ascendante sur papier du niobium d'avec le tantale, effectuée au moyen d'une méthode d'évaporation continue du solvant, a été réalisée par Moroshkina et Ju-Ching-Yü,[20] tandis que E. Bruninx et coll.,[21] ainsi que E. Blasius et E. Czekay[22] ont obtenu la séparation de ces deux éléments par l'électrophorèse sur papier.

---

[10] L. S. Alexandrova et K. V. Chmutov, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. khim. Nauk*, **1960**, 801.

[11] E. C. Hunt et R. S. Wells, *Analyst*, **79**, 345 (1954).

[12] E. C. Hunt et R. S. Wells, *Analyst*, **79**, 351 (1954).

[13] I. A. P. Scott et R. J. Magee, *Talanta*, **1958**, 329.

[14] I. V. Bogdanova, *Materialy Geol. Rudnykh Mestorozhdenii, Petrog. Mineral. I Geokhim. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **1959**, 224.

[15] E. Bruninx, J. Eeckhout et J. Gillis, *Mikrochim. Acta*, **4**, 688 (1956).

[16] J. M. Cabral, *Revista Portuguesa de Quimica*, **1959**, 251.

[17] I. Martin et R. J. Magee, *Talanta*, **10**, 1119 (1963).

[18] T. Năşcuţiu et A. Grigorovici, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 449 (1965).

[19] Hu Zhi-tei et Liu Cheng-li, *Scientia Sinica*, **14**, 1536 (1965).

[20] T. M. Moroshkina et Ju-Ching-Yü, *Uchenye Zapiski Leningrad, Gosudarst. Univ. im. A. A. Zhdanova*, **297**, *Ser. Khim. Nauk*, **1960**, 26.

[21] E. Bruninx, J. Eeckhout et J. Gillis, *Analyt. Chim. Acta*, **14**, 74 (1956).

[22] E. Blasius et A. Czekay, *Z. analyt. Chem.*, **156**, 81 (1957).

Certains auteurs ont cherché à réaliser la séparation du niobium d'avec le tantale par chromatographie sur colonnes d'échangeurs d'ions. Krauss et Moore[23], Herrman,[24] Gillis et coll.,[25] Cabell et Milner[26] ont travaillé de cette manière.

H. Herrman utilise des oxydes de niobium et de tantale, la résine Dowex 2 comme adsorbant et comme éluants l'acide chlorhydrique et l'acide oxalique ; Gillis et coll. emploient des solutions d'oxalates de niobium et de tantale, une colonne d'échangeurs d'ions avec du Dowex 2, en utilisant le même mélange éluant que H. Herrman à différentes concentrations.

Cabell et Milner utilisent de même une résine échangeuse d'anions, l'élution du tantale et du niobium s'effectuant au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'acide fluorhydrique.

La chromatographie en couche mince est de date récente et l'application de cette technique dans le domaine de la chimie minérale est étudiée depuis 2–3 ans environ.

Même par rapport au papier échangeur d'ions, la chromatographie en couche mince est caractérisée par une durée réduite de son développement, un choix plus grand des solvants, par l'utilisation d'une plus petite quantité d'éluant et en général par une meilleure séparation et détermination des éléments.

En ce qui concerne la séparation du niobium d'avec le tantale par chromatographie en couche mince, nous signalons l'étude de A. Moghissi[27] qui, dans un article concernant l'application de la chromatographie en couche mince aux substances minérales marquées par les radioisotopes, s'occupe aussi de ces deux éléments. Moghissi obtient ainsi une séparation du niobium d'avec le tantale, en utilisant une couche de gel de silice ou de kieselguhr (les valeurs R_F obtenues sont : R_F Nb $=0-0{,}1$ et R_F Ta $=0{,}8$).

Étant donné la supériorité de la chromatographie en couche mince, nous avons essayé l'application de cette méthode en vue de la séparation du niobium d'avec le tantale à partir des solutions d'oxalates.

MODE OPÉRATOIRE

Dans toutes les expériences effectuées, indépendamment de la couche ou de l'éluant employé, le mode opératoire a été le même :

on a déposé à l'aide d'une micro-pipette une très petite quantité (0,01 ml) de solution de niobium (tantale) à environ 1,5 cm de l'extrémité de la couche ;

on a employé la technique de la chromatographie ascendante dans l'atmosphère saturée en vapeurs du solvant utilisé, c'est-à-dire qu'on a placé la plaque de verre dans une cuve étanche qui contenait la solution éluante ;

lorsque le développement est terminé on retire la plaque, on repère exactement le front du solvant et on procède au séchage. Après la révélation, le contrôle de la séparation a été réalisé au moyen de la méthode spectrographique.

---

[23] Krauss et Moore, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2900 (1951).

[24] H. Herrman, *Ind. chim. belge*, **1955**, 123.

[25] J. Gillis, J. Eeckhout, P. Cornand et A. Speecke, *Mededel. Koniukl. Vlaam. Acad. Wetenschap. Belg. Kl. Wetenschap.*, **15**, 3 (1953).

[26] M. J. Cabell et J. Milner, *Analyt. Chim. Acta*, **13**, 258 (1955).

[27] A. Moghissi, *J. Chromatog.*, **1964**, 542.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

a. Préparation des complexes oxaliques

On a travaillé selon les indications fournies par la littérature, [15], en utilisant du tantale et du niobium en poudre métallique, de pureté spectrographique. La désagrégation de la poudre métallique a été faite dans une capsule en platine à l'aide de l'acide fluorhydrique et de 1—2 gouttes d'acide nitrique. À la solution parfaitement claire et refroidie on ajoute de l'acide sulfurique concentré et on chauffe jusqu'à une dissolution complète. Après le refroidissement du liquide on verse le contenu de la capsule dans un verre qui contient une solution bouillante d'acide oxalique à 10%. On chauffe jusqu'à la dissolution complète. On ajoute ensuite quelques cm^3 de chlorure d'ammonium (solution concentrée) et d'ammoniaque à 10 % pour précipiter les hydroxydes de niobium et de tantale. Le précipité est immédiatement centrifugé et lavé deux fois avec une solution étendue de NH_4Cl (l'eau de rinçage doit être très claire). Finalement les hydroxydes purifiés sont dissous à l'aide d'une solution chaude d'acide oxalique à 10%.

On a préparé ainsi des solutions d'oxalates ayant une concentration en Nb (Ta) de 0,5 %.

b. Développement du chromatogramme

Dans les essais préliminaires on a utilisé différentes couches adsorbantes, ainsi que divers groupes d'éluants organiques : alcools, cétones, acides.

On a expérimenté des couches de gel de silice, d'alumine, de kieselguhr, de cellulose avec ou sans liant, des mélanges de cellulose et de résines échangeuses d'ions (Dowex 1 et Dowex 2).

Parmi les systèmes de solvants étudiés nous signalons :

1. méthyl-éthylcétone + acide chlorhydrique ;
2. méthyl-éthylcétone + acide chlorhydrique + acide oxalique ;
3. acétyl — acétone + acide chlorhydrique ;
4. méthyl-éthylcétone + dioxanne ;
5. alcool *N*-propylique + acide chlorhydrique ;
6. acétone + acide chlorhydrique + acide oxalique + acétate de sodium ;
7. acétone + acide chlorhydrique ;
8. acide chlorhydrique + solution d'acide oxalique.

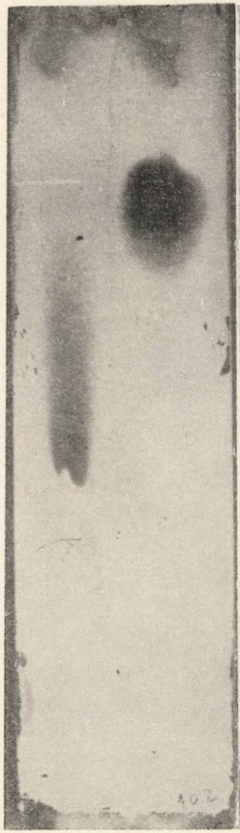
De meilleurs résultats, mais pas encore satisfaisants, ont été obtenus en travaillant sur une couche de cellulose à liant à laquelle on a ajouté une résine anionique (Dowex 1), en utilisant pour le développement l'acétyl-acétone et l'acide chlorhydrique (3), ou bien l'acétone et l'acide chlorhydrique (7). Dans les deux cas on a obtenu pour le niobium $R_F = 0{,}6$ et pour le tantale $R_F = 0 - 0{,}1$. Lorsqu'on a utilisé comme éluant une solution de HCl 1,5 N + $H_2C_2O_4$ 1 N (8), le déplacement du tantale et du niobium (déposés séparément) a été encore amélioré (voir fig. 1).

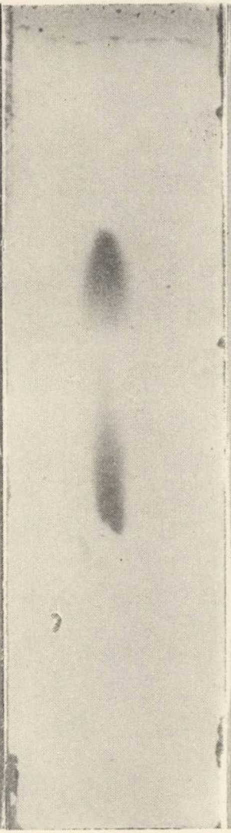
Les résultats sont reproductibles même dans le cas d'un mélange de niobium et de tantale.

Mais, sur la figure 1 on constate que la tache du tantale est assez étalée. Pour obvier à cet inconvénient et obtenir en même temps une séparation meilleure, on a ajouté au mélange de solvants des proportions différentes d'acétone, en utilisant en même temps, dans le but d'obtenir une couche mince, des poudres de cellulose mélangées à des résines échangeuses d'ions — livrées par la firme Macherey-Nagel. On a réussi de cette manière à obtenir une séparation effective du niobium d'avec le tantale.

Les couches adsorbantes utilisées dans ce but ont été :

1. un mélange de MN 300 Ectéola (cellulose sans liant) avec du MN 300 G Ectéola (cellulose avec du plâtre comme liant), en proportion de 4 : 1. Les deux sortes contiennent


1


2 a

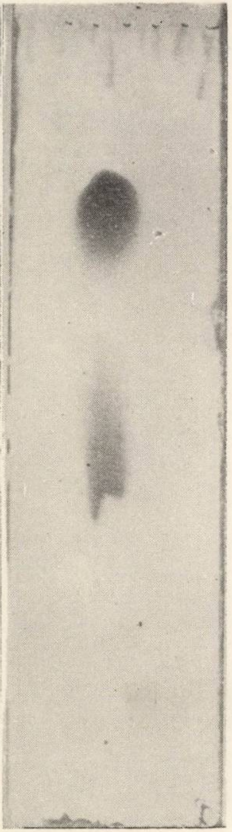

2 b

Fig. 1. — Couche support : cellulose avec liant et échangeurs d'ions ; éluant : HCl 1,5 N + $H_2C_2O_4$ 1 N ; révélation : acide gallique.

Fig. 2*a*. — Couche-support : cellulose MN 300 Ectéola + cellulose MN 300, G Ectéola ; éluant : HCl 8N + $C_2H_2O_4$ + acétone + eau ; révélation : acide gallique.

Fig. 2*b*. — Couche-support : cellulose MN 300 DEAE ; éluant : HCl 8N + $C_2H_2O_4$ + acétone + eau ; révélation : acide gallique.

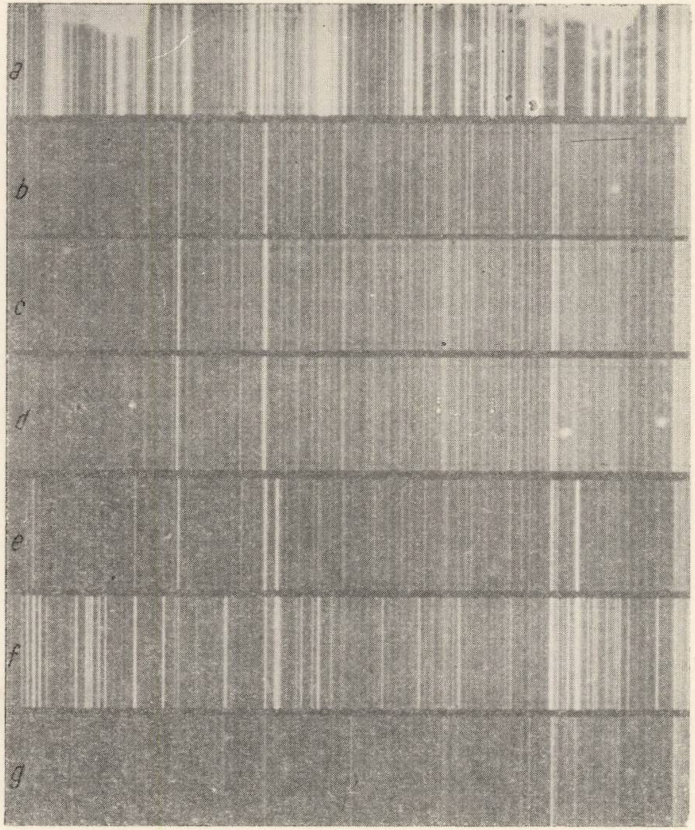


Fig. 3. — *a*, Fer ; *b*, zone de départ ; *c* zone de la tache du tantale ; *d*, zone intermédiaire ; *e*, zone de la tache du niobium ; *f*, étalon Nb (0,5 %) ; *g*, étalon Ta (0,5 %).

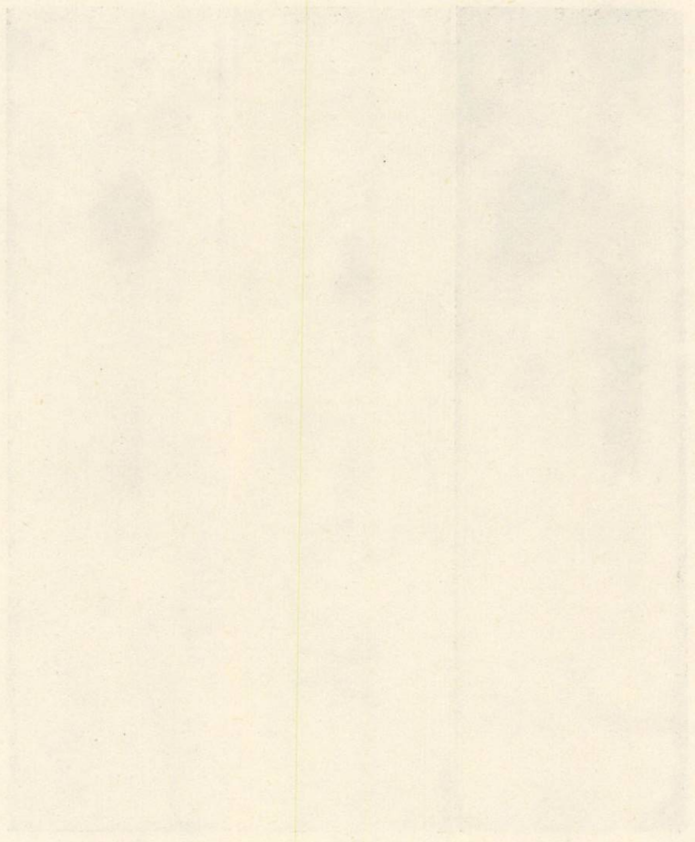


Fig. 1. — [illegible] : cellules [illegible] vertical et [illegible] d'[illegible] ; [illegible] : HCl [illegible] ; [illegible]
Fig. 2. — [illegible] : [illegible]
Fig. 3. — [illegible] ; [illegible] + eau ; [illegible]
Fig. 4. — [illegible] ; [illegible] : acide gallique

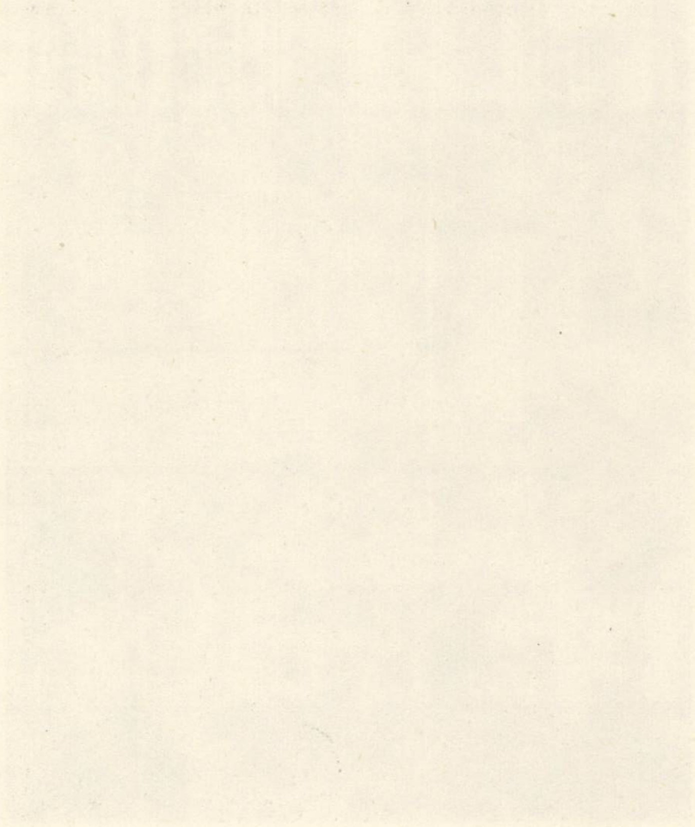


Fig. 5. — [illegible] de [illegible] à [illegible] de la [illegible] ; [illegible] de la [illegible] de [illegible] ; [illegible]

outre la cellulose, des échangeurs d'ions anioniques, la capacité d'échange de la poudre étant approximativement de 0,35 m val/g.

2. Une poudre MN 300 DEAE (diéthylaminoéthyle cellulose) contenant des échangeurs d'ions anioniques, ayant une capacité d'échange d'environ 0,7 m val/g.

On a particulièrement étudié la séparation qui utilise ces deux sortes de couches.

Tableau 1

Couche adsorbante : Cellulose MN 300 Ectéola + Cellulose MN 300 G Ectéola 4 : 1*

nº.	Composition de l'éluant $C_2H_2O_4$ + HCl 8N + acétone + eau				Les valeurs R_F du mélange		Temps d'élution minutes	Observations	Résultat de l'analyse spectrographique
	G :	V :	V :	V	Ta	Nb			
1	7	15	17	68	0,47	0,78	80	Taches très diffuses	
2	7	20	33	47	0,49	0,70	80	Taches diffuses	
3	7	20	50	30	0,48	0,76	80	,,	
4	13	10	50	40	0,47	0,76	80	,,	
5	20	7	50	43	0,41	0,69	80	Très bonne séparation	Ta absent dans le Nb ; Nb absent dans le Ta

Tableau 2

Couche adsorbante : Cellulose MN 300 DEAE

nº.	Composition de l'éluant $C_2H_2O_4$ + HCl 8N + acétone + eau				Les valeurs R_F du mélange		Temps d'élution minutes	Observations	Résultat de l'analyse spectrographique
	G :	V :	V :	V	Ta	Nb			
1	7	20	33	47	0,51	0,82	50	Tache Ta diffuse	
2	7	20	40	40	0,49	0,80	50	,,	
3	7	20	50	30	0,48	0,78	50	Séparation meilleure qu'en (2), tache Ta diffuse	
4	13	10	50	40	0,43	0,69	50	Tache Ta diffuse comme en (3)	
5	20	7	50	43	0,41	0,67	50	Très bonne séparation, tache Ta diminuée	Ta absent dans le Nb ; Nb absent dans le Ta
6	27	3	50	47	0,37	0,55	50	mauvaise séparation	

* Les développements ont été réalisés à la température ambiante (20 ± 2°).

Les tableaux 1 et 2 montrent les résultats obtenus en utilisant les couches minces susmentionnées. On constate que les meilleurs résultats (position 5 tableau 1 et position 5 tableau 2) ont été obtenus quand l'élution était assurée par le mélange suivant :

HCl (0,7 mole/l), $C_2H_2O_4$ (2 mole/l), acétone + eau (1 : 1).

La figure 2*a* représente le chromatogramme obtenu avec le mélange 1 et la figure 2*b* le chromatogramme obtenu avec le mélange 2.

En comparant les données des tableaux 1 et 2, c'est-à-dire des figures 2*a* et 2*b*, on constate que de meilleurs résultats ont été obtenus avec la couche de cellulose MN 300 DEAE, vu que la durée du développement est raccourcie (50 minutes au lieu de 80 minutes). En tenant compte que la résine échangeuse d'ions contenue dans la couche de cellulose est une résine anionique, on peut conclure que la solution des complexes oxaliques de niobium et de tantale est probablement un complexe anionique.

On a pu remarquer que l'accroissement de la concentration en $C_2H_2O_4$ et la diminution respective de l'acide chlorhydrique dans l'éluant conduisent à un abaissement de la valeur du R_F pour les deux éléments, en les rapprochant en même temps. Étant donné que l'accroissement de la concentration en acide oxalique a pour effet une diminution de la diffusion de la tache du tantale, grâce à une plus grande solubilité du tantale dans l'éluant, on préfère utiliser un solvant concentré en $C_2H_2O_4$.

Pour augmenter la solubilité de l'acide oxalique, il a été nécessaire de diminuer de façon correspondante la quantité d'acide chlorhydrique (la différence entre les positions 2 et 5 du tableau 2). La meilleure concentration trouvée pour l'acide oxalique est de 20 g dans 100 cm³ de solution. Une concentration dépassant cette valeur influence de façon négative la séparation, en rapprochant les taches de niobium et de tantale jusqu'à leur interférence.

La présence de l'acétone dans l'éluant améliore la séparation jusqu'à une concentration de 50 %. Au-dessus de cette concentration la tache du tantale est très diffuse.

L'éluant doit avoir un minimum d'acidité en vue d'éviter l'hydrolyse des sels de niobium et de tantale. C'est pour cette raison que l'abaissement de l'acidité de l'éluant par la diminution de la quantité additionnée d'acide chlorhydrique sous 2,5 % n'est pas recommandable.

c. Révélation

La révélation des taches de tantale et de niobium a été effectuée en pulvérisant sur le chromatogramme une solution alcoolique d'acide gallique. Le tantale est révélé immédiatement après le développement et le séchage (coloration jaune) et le niobium après l'alcalinisation. La méthode consiste à laisser la chromatoplaque à l'air pendant environ 24 heures, temps nécessaire pour la volatilisation de l'excès d'acidité. La couche est ensuite alcalinisée en la traitant pendant 3 minutes par les vapeurs d'ammoniaque (ayant soin que la tache du tantale soit protégée par une plaque en verre), on révèle ensuite le niobium par l'acide gallique (coloration brun-rouge). Le tantale est donc révélé à un pH < 7 et le niobium à un pH $\geqslant 7{,}5$.

Un contrôle spectrographique montre que le tantale est absent de la tache de niobium, ainsi que le niobium de la tache de tantale, les zones intermédiaires étant totalement dépourvues de ces deux éléments.

Pour en donner un exemple on représente dans la figure 3 les spectrogrammes du chromatogramme 2 *b*. L'analyse spectrographique a été réalisée en prélevant des échantillons des quatre zones du chromatogramme (du bas en haut) : la zone de départ, la zone de la tache de tantale, la zone intermédiaire et celle de la tache de niobium.

On a utilisé la ligne caractéristique du Nb : 3091,17 Å et du Ta : 2685,1Å, les limites de détection étant pour le Nb $\sim 10^{-3}$ % et pour le Ta $\sim 10^{-2}$ %.

Nous remercions tout spécialement Mr Ing. D. Săndulescu pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée, ainsi que nos collègues Mme Ing. T. Gurău et Mme I. Onaca pour leur collaboration.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 145–149 (1967)

MAGNETIC PROPERTIES AND STRUCTURE OF SOME COMPLEX AMINES OF IRON (II)

P. SPACU, MARGARETA TEODORESCU and D. CIOMÂRTAN

Laboratory of Inorganic Chemistry of the Bucharest University, 89 Splaiul Independenţe

Received October 11, 1966

The present paper studies comparatively the magnetic properties of some complex amines of Fe (II) having the type $[FeA_4(SCN)_2]$ and $[FeB_2(SCN)_2]$ where A = py, and B = ophen and dipy, by means of magnetic measurements as well as EPR-spectra. Two new compounds were reported, a high-spin one $[Fe\,py_2\,phen\,(SCN)_2]$ and a dark-red low-spin compound, an isomer of the deep-blue high-spin $[Fe\,phen_2\,(SCN)_2]$, already known. X-ray and IR.-spectra showed that the two magnetic isomers, red and blue, $[Fe\,phen_2\,(SCN)_2]$ differ probably in the geometrical configuration too.

The magnetic behaviour for some complexes of Fe(II) having the general formulae $[Fe\,A_4(SCN)_2]$ and $[Fe\,B_2(SCN)_2]$ (table 1) is well known in the literature.

Table 1

Magnetic data for some complex amines of Fe(II)

Compound	μ_{eff} (B.M.)	References
1. $[Fe\,py_4(SCN)_2]$-violet	5.38	Asmussen [3]
2. $[Fe\,py_4(SCN)_2]$-yellow	5.48	,,
3. $[Fe\,py_2\,phen(SCN)_2]$-violet	5.40	the authors
4. $[Fe\,phen_2(SCN)_2]$-deep-blue	5.22(5.34)	Baker [6](Madeja [5])
5. $[Fe\,phen_2(SCN)_2]$-dark-red	diamagn.	the authors
6. $[Fe\,dipy_2(SCN)_2]$-violet	5.15(5.28)	Baker [6] (Madeja [12])

The $[Fe\,py_4(SCN)_2]$ complexes, yellow [1] and violet, [2] for which Asmussen [3] found $\mu = 5.48$ and 5.38 B.M. respectively, are all paramagnetic.

---

[1] H. Grossmann and F. Hünseler, *Z. anorg. allg. Chem.*, **46**, 370 (1905).

[2] G. Spacu, *Anal. Şti., Univ. Iaşi*, **8**, 175 (1914); **9**, 347 (1915).

[3] R. Asmussen, *Z. anorg. allg. Chem.*, **218**, 425 (1934).

Baker and Bobonich[4] prepared the deep-blue [Fe phen$_2$(SCN)$_2$] complex by refluxing [Fe phen$_3$](SCN)$_2$ in CCl$_4$ and found a paramagnetism corresponding to 5.22 B.M. at room temperature, value which decreases with temperature to 1.46 B.M.[6] at 110°K or to 0.65 B.M[7] at 77° K. K. Madeja and E. König[5] prepared a compound of the same formula [Fe phen$_2$(SCN)$_2$] with a magnetic moment of 5.34 B.M., through the direct reaction of Fe(II)-salts or pyridine complexes with 1, 10-phenanthroline in the pyridine medium.

From the infrared data, it was pointed out[6] that the deep-blue complex [Fe phen$_2$(SCN)$_2$] is probably binuclear having M-SCN-Mbridge bonds. Baker and Jones[8] and recently König and Madeja[7] performed IR measurements at different temperatures and suggested that a transition from the high to the low-spin form takes place. The last authors justify the above assumption by accurate measurements of the ^{57}Fe Mössbauer spectra, which provide evidence for the existence of a spin-state equilibrium between the two $^5T_2$ and $^1A_1$ ground states. At 293°K the compound [Fe phen$_2$(NCS)$_2$] (considered by the authors as having isonitrilic group) would correspond to a high-spin state but at 77°K it would pass to a low-spin one. Based on the IR data, the authors concluded that this transition takes place without changes in its geometrical configuration.

In a previous paper[9] on the *cis-trans* isomerism of the [Fe py$_4$(SCN)$_2$] complex, we reported the preparation of a series of new complex amines of Fe(II), substituting the pyridine molecules for o-phenanthroline or dipyridil.

By the action of phen monohydride on violet [Fe py$_4$(SCN)$_2$] complex in CHCl$_3$, we obtained a dark-red compound, an isomer of the deep-blue [Fe phen$_2$(SCN)$_2$] compound prepared by Baker and Bobonich.[4] From this replacement reaction, the yellow [Fe py$_4$(SCN)$_2$] complex in methanol or py solution results in a very stable violet powder having the formula [Fe py$_2$ phen(SCN)$_2$]. The chemical[9] and IR data show the presence of pyridine molecules in the inner sphere of coordination together with o-phenanthroline molecules.

The complex [Fe dipy$_2$(SCN)$_2$] obtained by replacing py with dipy in the violet [Fe py$_4$(SCN)$_2$] complex,[9] was prepared later by refluxing [Fe dipy$_3$](SCN)$_2$ in methylcyclohexane.[6] It exhibit a paramagnetism corresponding to $\mu = 5.15$ B.M.[6] The above value decreases with temperature, and Baker and Jones[8] supposed a transition to a low-spin state too.

It was interesting to know the magnetic behaviour of the new complex amines of Fe(II) in comparison with those already known.

EPR data. The EPR spectra have been determined in the solid state at different temperatures.

---

[4] W. A. Baker and H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **2**, 1071 (1963).

[5] K. Madeja and E. König, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **25**, 377 (1963).

[6] W. A. Baker and H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.*, **3**, 1184 (1964).

[7] E. König and K. Madeja, *Chem. Commun.*, 61 (1966).

[8] W. A. Baker and G. J. Jones, *Chem. Commun.*, **15**, 368 (1965).

[9] P. Spacu, Margareta Teodorescu and C. Lepădatu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 1 (1964).

Only for the yellow and violet pyridine complexes the signals were sharp having h.f. structures. (Further details will be published elsewhere). The signals are the same for both *cis* and *trans* isomers, and do not change with the temperature. This fact shows a paramagnetism independent of temperature, in contrast to the phen and dipy complexes.

The signals for the compounds containing phen and dipy are broad, weak and do not show h.f. structures. Since there were not sufficient data regarding the magnetic properties of these new complex amines, we have determined their magnetic susceptibilities.

Magnetic measurements. The magnetic susceptibilities were obtained using a Gouy balance with torsion thread. The magnetic moment was obtained from the relationship $\mu = 2.84\ (\chi_M^{cor}.T)^{1/2}$, the diamagnetic corrections being made using the values given by Figgis and Lewis.[10]

The dark-red [Fe $\text{phen}_2(\text{SCN})_2$] complex is diamagnetic, while the violet mixed amine [Fe py_2 phen $(\text{SCN})_2$] is paramagnetic with a room temperature moment of 5.40 B.M. (table 1).

Infrared data. The IR spectra for the mixed amine [Fe py_2 phen$(\text{SCN})_2$] and comparatively for the two isomers, red and blue [Fe $\text{phen}_2(\text{SCN})_2$] were determined between 400—3000 cm^{-1}. They were recorded using a U.R. 10 Zeiss Jena spectrometer and the KBr pellets technique. From the spectral study, the following conclusions can be drawn :

— the bonds assigned to the 1, 10-phenanthroline vibrations,[11] as well as C-N and C-S stretching modes and NCS bending modes are shifted, changed in intensity or split in the dark-red isomer in contrast with those of the deep-blue compound. These changes correspond to an increase in the strength of the M-N bond for the low-spin state and probably to a difference in their geometrical configuration;

— the dark-red isomer is not binuclear with SCN bridges, because no shifts of the C-N stretching modes over the 2100 cm^{-1} were noticed;

— for the paramagnetic [Fe py_2 phen$(\text{SCN})_2$] the bonds have nearly the same position and intensity as in the paramagnetic [Fe $\text{phen}_2(\text{SCN})_2$], but two characteristic bonds of pyridine ring occur at 622 and 1430 cm^{-1} (table 2).

However, the above infrared data do not possibly elucidate the structural problem of the two isomers, dark-red and deep-blue [Fe $\text{phen}_2(\text{SCN})_2$]. Further investigation, specially regarding the X-ray data are needed. They are reported in the following.

X-ray diffraction data. The interplanar spacing "d" obtained from the powder photographs, at room temperature, showed no structural type changes for the two isomers. The number of the reflection lines and their relative positions are not generally modified. However, a little change occurs in the intensity and position for some reflection lines. This fact could be explained by a marked perturbation in the geometry of the octahedron. The variations of the intensity of some reflection lines are due to the modification of the electronic density in certain symmetry

---

[10] B. N. Figgis and J. Lewis in "Modern Coordination Chemistry" J. Lewis and R. G. Wilkins, Ed. Interscience Publishers, Inc. N. Y., 1960.

[11] A. A. Schilt and R. C. Taylor, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **9**, 211 (1959).

Table 2

Absorption maxima in infrared spectra (cm^{-1})

[Fe phen$_2$(SCN)$_2$] deep-blue		[Fe phen$_2$ (SCN)$_2$] dark-red		[Fe py$_2$ phen (SCN)$_2$] violet	
Maxima	Abs. %	Maxima	Abs. %	Maxima	Abs. %
422	22	427	20	425	16
432	18			435	16
475	22	460–65sh	22	475	16
486	24	475–500sh	22	488	18
		534	30		
		562	24		
				622	46
640	38	646	22	640	31
		665–72sh	16		
				710sh	20
727	92	725	83	730	84
768	30	772	34	770	21
		782	28		
812	22	808	18	812	16
850	88	850	86	850	75
870	37	872	15	872	29
960	22	960-1000sh	20	960–90sh	19
975	18				
1 055	16	1 060	28	1 060sh	22
1 093	26	1 097	37	1 100sh	44
1 105	36	1 110	31	1 110sh	60
1 142	30	1 147	39	1 132	88
1 210	26	1 209	42	1 212	26
1 225	35	1 229	44	1 230	31
1 320	22	1 318	34	1 322	20
1 345	34	1 345	39	1 350	31
1 420sh	66	1 415	66	1 420sh	63
1 430	86	1 428	88	1 430	78
1 450	26	1 460	32	1 457	26
1 498	48	1 498	40	1 500	44
1 518	67	1 518	48	1 520	62
1 580	38	1 580	50	1 585	38
1 590	34	1 604	47	1 597	34
1 628	37	1 635	50	1 635	32
		1 650sh	51		
2 020sh	57	2 015–30sh	92		
2055–72	99	2 050	97	2 060–82	99

Table 3

X-Ray data at room temperature

[Fe phen$_2$(SCN)$_2$] deep-blue		[Fe phen$_2$(SCN)$_2$] dark-red		Diff (Å)
d (Å)	I/I$_0$	d(Å)	I/I$_0$	$d_b - d_r$
5.09	16	4.92	13	0.18
4.72(4.69)	42	4.66	5	0.06
4.05	10	4.25	33	0.20
3.82(3.81)	100	3.85	100	0.03
3.62	22	3.70	5	0.08
3.44	17	3.44	8	0.00
3.33(3.30)	32	3.28	10	0.05
3.23(3.20)	16	3.08	16	0.15

The values in brackets were determined by Baker.[6]

planes of the elementar cell. The displacement of the reflection lines may be due to a modification in the position of a great molecule, i.e. o-phenanthroline molecule, in the octahedron. It is probably a *cis-trans* isomerism (table 3).

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The magnetic measurements made on the complex amines of Fe(II), [Fe $A_4(SCN)_2$] and [Fe $B_2(SCN)_2$], show the existence of two new compounds : [Fe py_2 phen $(SCN)_2$] paramagnetic and [Fe $phen_2(SCN)_2$] diamagnetic. The infrared spectra as well as the chemical analysis show that in the first complex, pyridine molecules are contained together with o-phenanthroline, in the inner sphere of coordination. The diamagnetic, dark-red [Fe $phen_2(SCN)_2$] complex is an isomer of the deep-blue [Fe $phen_2(SCN)_2$] compound, prepared by Baker and Bobonich.

It is interesting to emphasize that the action of phen. H_2O ($M = 198.2$) on the violet (*trans*) [Fe py_4 $(SCN)_2$] in chlorophorm always yields a dark-red crystalline precipitate, while the action of the anhydrous phen ($M = 180.2$) results in a mixture of the two isomers, which, in chloroform solution, is stepwise converted into the deep-blue. Therefore, the preparation of the two isomers depends on the working conditions : the deep-blue paramagnetic isomer may be prepared from [Fe $phen_3$]$(SCN)_2$ by disproportionation at boiling, and the diamagnetic by a displacement reaction with phen monohydrate. For this latter the high dipole moment of the water molecule may cause a change in the structural arrangement of the ligands within the complex.

The replacement of py by dipy (without water molecule) from *trans* [Fe $py_4(SCN)_2$] leads to the paramagnetic [Fe $dipy_2(SCN)_2$] complex with the magnetic moment given in literature [6] and prepared by the disproportionation of [Fe $dipy_3$]$(SCN)_2$.

IR spectra and X-ray measurements give some hints on the structure of the two magnetic isomers, which probably differ in their geometrical arrangement of the ligands.

The above assumption is supported by K. Madeja [12] which indicates the possibility of existence for [Fe $phen_2X_2$] of two geometrical forms having different magnetic properties. The *cis* isomer would have a lower magnetic moment than the *trans* isomer. However, the author shows that he did not prepare the compounds series with low magnetic moment. But for [Fe $dipy_2(SCN)_2$] two magnetic forms exist, the violet paramagnetic ($\mu = 5.28$ B.M.) and the red coloured one with a low magnetic moment ($\mu = 3.03$ B.M.).

Acknowledgment. The authors are indebted to Dr Al. Popescu and El. Bădărău for their kind help in performing the magnetic measurements.

---

[12] K. MADEJA, *Chem. Zvesti*, **19**, 186 (1965).

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 151–161 (1967)

LE SPECTRE INFRAROUGE DE LA BENZHYDRAZIDE, DES *o*-, *m*-, *p*-AMINOBENZHYDRAZIDES ET DE LEURS COMBINAISONS COMPLEXES AVEC LE SULFATE DE CUIVRE

CONST. GH. MACAROVICI, V. BOTA et ERIKA HAMBURG

Institut de Chimie de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Filiale de Cluj, 59–65, str. Donath
Chaire de Chimie générale, Université « Babeş-Bolyai », Cluj 11, rue Arány János

Reçu le 25 avril 1966

Les hydrazides étudiées, à l'état solide, sont associées par des liaisons d'hydrogène, au niveau du groupement $-CO-NH-NH_2$. Le groupement NH_2 greffé sur le cycle benzénique ne participe pas à ces associations. Dans les complexes $CuSO_4$—benzhydrazide et $CuSO_4$—2 (aminobenzhydrazides) (*o*-, *m*-, *p*-) se forment des liaisons de coordination à l'azote de—NH –, où le NH_2 du cycle benzénique n'intervient pas.

Dans l'étude entreprise sur les aminobenzhydrazides on a obtenu une série de combinaisons complexes de ces substances avec différents sels métalliques. [1]

Afin d'arriver à certaines conclusions quant à la structure de ces combinaisons complexes, on a enregistré les spectres d'absorption en IR des substances suivantes :

I. la benzhydrazide, notée BH [2] ;
II. l'*o*-aminobenzhydrazide, notée *o*-ABH [3] ;
III. la *m*-aminobenzhydrazide, notée *m*-ABH [4] ;
IV. la *p*-aminobenzhydrazide, notée *p*-ABH [5] ;
V. $CuSO_4.2BH$;
VI. $CuSO_4.2(o\text{-ABH})$ [1] ;
VII. $CuSO_4.2(m\text{-ABH})$ [1] ;
VIII. $CuSO_4.2(p\text{-ABH})$ [1].

---

[1] C. Gh. Macarovici et V. Bota, *Rev. Chim. (Bucarest)*, **7**, 1055 (1962).
[2] Th. Curtius, *J. prakt. Chem.* (2), **50**, 295 (1894).
[3] A. Struve et R. Radenhausen, *J. prakt. Chem.* (2), **52**, 241 (1895).
[4] Th. Curtius et H. Melsbach, *J. prakt, Chem.*, **81**, 543 (1910).
[5] Th. Curtius, *J. prakt. Chem.* (2), **95**, 336 (1917).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les synthèses des substances I—IV et VI—VIII on été faites d'après les méthodes indiquées dans la littérature[1—5].

La substance V a été préparée par la dissolution de 0,134 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ dans 2 ml d'eau. A cette solution on ajoute une solution de 0,2 g de BH dans 10 ml d'eau. Après quelques minutes il se dépose un précipité bleu intense. Après le filtrage, on lave à l'eau et à l'alcool éthylique et on sèche à vide.

$CuSO_4 \cdot (C_7H_8ON_2)_2$ (431,9) *Calculé* : Cu 14,71 ; SO_4^{2-} 22,24 ; N 12,97
Trouvé : Cu 14,82 ; SO_4^{2-} 22,63 ; N 13,23.

Les spectres IR ont été enregistrés au moyen d'un appareil de type UR 10 (Zeiss Iéna), dans la région 3600—400 cm^{-1}, sur des substances dissoutes en chloroforme ou à l'état solide inclues en KBr ou en nujol.

On a effectué aussi le spectre de la benzhydrazide deutérée (notée BH—d_3) dans du nujol et du chloroforme. Le dérivé C_6H_5—CONDND$_2$ a été préparé conformément aux indications connues [6].

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Le spectre IR de la benzhydrazide a été étudié par Mitsuo Mashima [6] en comparaison avec les spectres des amides, [7] l'hydrazide étant considérée comme une amide substituée à l'azote. Les bandes d'absorption caractéristiques des amides non substituées et monosubstituées ont été données en détail par T. Miyazava, [8] M. Mashima, [9] R. N. Kniseley [10] et autres. Le spectre de l'hydrazine a été étudié par P. A. Giguère et I. D. Liu. [11] Les spectres en IR des aminobenzhydrazides et de leurs combinaisons complexes avec le sulfate de cuivre n'ont pas été décrits jusqu'à présent. La plupart des vibrations fondamentales de ces substances ont été identifiées par comparaison avec les données de la littérature concernant la benzamine et la benzhydrazide.

La discussion de la structure de ces combinaisons a été faite à la suite de l'examen des groupes de vibrations effectué en comparaison avec les amines primaires et avec les amides substituées, en considérant que le groupement NH_2 terminal (de $-NH-NH_2$) se comporte comme une amine aliphatique et le groupement —COHN— comme une amide substituée.

L'étude spectrographique en IR des hydrazides se trouvant encore dans sa phase de début, il est nécessaire d'accumuler un matériel plus riche en données expérimentales.

---

[6] M. Mashima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 210 (1963).

[7] L. Bellamy, « The infrared Spectra of Complex Molecules ». Londres, Methnen & Co., L.T.D., 1960, p. 203.

[8] T. Miyazava, T. Shimanouchi et S. Mizushima, *J. Chem. Phys.*, **24**, 408 (1956).

[9] M. Mashima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 332 (1962).

[10] R. N. Kniseley, V. A. Fassel, E. L. Ferquehar et L. S. Gray, *Spectrochim. Acta*, **18**, 1217 (1962).

[11] P. A. Giguère et I. D. Liu, *J. Chem. Phys.*, **20**, 136 (1952).

*Tableau 1**

	Après M. Mashima						
	BH disque KBr	BH$-d_3$ disque KBr	BH sol. chloroforme	BH disque KBr	BH$-d_3$ sol. chloroforme	BH$-d_3$ solide en nujol	BH + $CuSO_4$ disque KBr
1	2	3	4	5	6	7	8
	—	—	3 450 *m*	—	—	—	—
	—	—	3 332 *m*	—	—	—	3 420
ν NH_2	3 280 *i*	—	3 290 *f*	3 298 *m*	—	—	—
	—	—	—	3 220 *m*	—	—	3 255
ν NH	3 180 *i*	—	3 170 *f*	—	—	—	3 180
	—	—	—	—	—	—	3 050 *mi*
	3 010 *i*	—	—	3 020 *m*	—	—	2 950 *m*
	2 870 *f*	—	—	—	—	—	2 925 *i*
							2 840 *m*
					2 670 *mi*	—	—
					2 555 *fm*	—	—
ν ND_2					2 490 *f*	2 460 *m*	—
						2 400 *f*	—
						2 345 *m*	—
	—	1 652 *u*	—	—	—	—	—
Amide I ν C = O	1 664 *i*	1 627 *i*	1 675 *ti*	1 663 *mi*	1 660 *i*	1 634 *i*	1 662 *m*
βNH_2	1 618 *i*	—	1 633 *i*	1 620 *i*	—	—	1 555 *i*
ν C = C	1 608 *u*	1 603 *u*	—	—	—	1 600 *u*	1 603 *m*
ν C−C	1 582 *i*	1 573 *i*	1 583 *mi*	1 570 *mi*	—	1 570 *m*	1 570 *u*
Amide II	—	—	—	1 550 *u*	—	1 550 *mf*	—
δNH	—	—	—	1 540 *u*	—	—	—
	1 527 *u*	1 507	1 510 *mi*	1 520 *u*	—	—	—
ν C−C	1 492 *f*	1 490 *f*	1 483 *i*	1 490 *m*	—	1 480 *f*	1 490 *mf*
	1 450 *f*	1 450 *f*	—	1 450 *mf*	—	1 450 *mf*	1 450 *mf*
Amide II′	—	1 416 *i*	1 420 *f*	—	—	1 430 *mf*	—
δ C−H	1 320 *u*	1 332 *f*	1 310 *mi*	1 320 *u*	—	—	1 320 *u*
Amide III	1 298 *f*	1 293 *f*	1 298 *mi*	1 300 *f*	—	1 298 *f*	—
ν C−N	1 250 *tf*	—	1 250 *u*	1 350 *i*	—	—	1 360 *m*
βND_2	—	1 209 *m*	—	—	—	1 212 *f*	—
δC−H	1 183 *f*	1 182 *f*	—	1 184 *f*	—	1 182 *f*	1 220 *mf*
							1 120 *ti* (SO_4)
	1 154 *tf*	—	1 137 *u*	1 158 *f*	—	—	
ω NH_2	1 118 *m*	—	1 110 *mf*	1 121 *mi*	—	—	1 055 *i*

* Les notations de la première colonne sont d'après M. Mashima. Les intensités relatives des bandes de vibration sont notées par : *ti* = très intense, *i* = intense, *mi* = moyenne intense, *m* = moyenne, *f* = faible, *tf* = très faible, *u* = coude(épaule).

Tableau 1 (suite)

	Après M. Mashima						
	BH disque KBr	BH–d$_3$ disque KBr	BH sol. chloroforme	BH disque KBr	BH–d$_3$ sol. chloroforme	BH–d$_3$ solide en nujol	BH+CuSO$_4$ disque KBr
1	2	3	4	5	6	7	8
$\delta C-H$	1 070 *f*	1 072 *f*	—	1 075 *f*	—	1 075 *f*	1 060 *mi*
Amide III	—	1 058 *tf*	1 056 *u*	—	—	1 060 *u*	—
$\delta C-H$	1 024 *tf*	1 023 *tf*	1 005 *f*	1 030 *tf*	—	1 030 *u*	1 022 *m*
	—	—	—	1 007 *m*	—	1 014 *f*	1 003 *m*
γNH_2	990 *m*	—	—	993 *m*	—	—	980 *mf*
	984 *m*	—	—	970 *tf*	—	975 *tf*	—
$\pi C-H$	966 *tf*	967 *f*	950 *mi*	—	—	—	—
ωND_2	—	936 *f*	—	—	—	935 *f*	—
$\pi C-H$	917 *f*	921 *f*	925 *u*	922 *mf*	—	922 *f*	912 *tf*
γND_2	—	897 *m*	—	—	—	680 *m*	—
$\pi C-H$	863 *m*	—	870 *tf*	888 *m*	—	898 *m*	—
	801 *m*	797 *f*	820 *m*	803 *mf*	—	800 *f*	805 *f*
	747 *f*	—	—	750 *f*	—	—	—
	690 *i*	705 *i*	—	689 *i*	—	707 *m*	690 *m*
	—	674 *i*	—	—	—	—	—
ρNH_2**	—	—	—	673 *mi*	—	—	610 *m*
ρND_2**	—	—	—	—	—	540 *m*	—

** Les notations ρNH_2 et ρND_2 ne sont pas données par Mashima.

Le spectre IR de la benzhydrazide, dissoute dans du chloroforme ou dans du tétrachlorure de carbone, présente deux bandes d'absorption à 3450 cm^{-1} et à 3332 cm^{-1} (tableau 1), qui sont dues aux vibrations $\nu_a NH_2$ et $\nu_s NH_2$[12–14] et une bande très faible vers 3290 cm^{-1}.

Dans le spectre BH à l'état solide (dans du KBr ou du nujol) ces bandes se déplacent vers des numéros d'onde plus petits. Dans le domaine 3500–3000 cm^{-1} on observe des bandes ayant une intensité moyenne, spécialement une très aiguë à 3298 cm^{-1}. Nous attribuons cette bande à la vibration νNH, qui se trouve chez beaucoup d'amides substituées.[15–17] En solution chloroformique, cette bande s'enregistre à 3290 cm^{-1}, pendant que les autres deux bandes sont à 3450 cm^{-1} et 3332 cm^{-1}. Cela confirme l'hypothèse qu'à l'état solide le BH se trouve associé.

Mitsuo Mashima[6] indique pour la benzhydrazide les numéros d'onde 3280, 3180 et 2870 cm^{-1}, qu'il considère comme des vibrations νNH_2 ou νNH, sans préciser auquel des groupes il se réfère.

---

[12] WERNER BRÜGEL, « Einführung in die Ultrarotspektroskopie ». Darmstadt, Verlag von Dietrich Steinkopp, 1957, p. 331.

[13] J. LECOMTE, « Spectroscopie dans l'infrarouge », dans « Handbuch der Physik ». S. Flüge, Springer Verlag Berlin, **24**, 1958, p. 570.

[14] R. N. JONES et C. SANDORFY, « Chemical Application of Spectroscopy ». Interscience Publ. Inc., New York, 1956, **9**, p. 247, 458, 513.

[15] A. D. CROSS, « An Introduction to Practical Infra-Red Spectroscopy » Butterworths Scientific Publications, Londres, 1960.

[16] R. E. RICHARDS et H. W. THOMSON, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1248.

[17] C. G. CANNON, *Mikrochim. Acta*, **1955**, 555.

Il est probable que toutes ces bandes d'absorption sont dues aux vibrations en leur ensemble du groupement $-NH-NH_2$, influencées par les associations moléculaires à l'état solide. Ces associations se réaliseraient par des ponts d'hydrogène. La bande principale νNH vers 3300 cm^{-1} reste réellement aiguë et constante dans sa position.

Pour BHd_3 dissoute dans du chloroforme, nous avons trouvé trois bandes : 2670, 2555 et $\sim$2490 cm^{-1}, la première plus intense et aiguë, la deuxième d'une intensité plus diminuée et la dernière faible et plus large. Nous considérons la bande à 2670 cm^{-1} comme $\nu_a ND_2$, celle à 2555 comme $\nu_s ND_2$ et vers 2490 cm^{-1} comme νND.

Dans le cas de BHd_3 à l'état solide, dans du nujol, on enregistre une bande d'intensité moyenne à 2460 cm^{-1}, une bande faible à 2400 cm^{-1} et un palier d'intensité moyenne à 2380–2310 cm^{-1}. Les rapports isotopiques $\nu_a NH_2/\nu_a ND_2 = 3450/2670 = 1{,}29$ et $\nu_s NH_2/\nu_s ND_2 = 3332/2555 = 1{,}30$ confirment l'identification des vibrations νNH_2 en solution.

Dans le cas des composés amidiques, comme dans celui de l'urée, pour les vibrations des groupes NH_2 libres est valable, avec une approximation $+10 \ldots + 20$ cm^{-1}, la relation empirique [18] :

$$\nu_s NH_2 = 1{,}1214\ (\nu_a NH_2) - 542{,}5.$$

Cette relation se vérifie aussi dans le cas des vibrations déterminées pour le spectre BH dans du chloroforme (où nous supposons l'absence des associations) : $\nu_s NH_2 = 1{,}1214\ (3450) - 542{,}5 = 3326$ au lieu de 3332, donc une différence de 6 cm^{-1}. Les bandes que nous avons observées pour la vibration BHd_3 à l'état solide dans le domaine de 2700–2300 cm^{-1} ne sont pas mentionnées dans le travail de M. Mashima. [6] R. N. Kniseley et coll., [10] qui ont étudié BAd_2 (la benzamide deutérée), indiquent les bandes 2640, 2575 et 2492 cm^{-1}, en solution de chloroforme, et les bandes 2528, 2446 et 2361 cm^{-1} pour BAd_2 solide, dans du KBr. Ces valeurs correspondent aussi à celles trouvées par nous pour la benzhydrazide deutérée.

La vibration de valence C=O (dite amide I). Des recherches récentes montrent que la bande amidique I est due à un couplage des vibrations d'allongement de la liaison C=O avec les vibrations de déformation de la liaison N–H et avec celles d'allongement de la liaison C–N, où la première de ces vibrations est déterminante. [8,19] Il existe donc la tendance de traiter le groupement $O=C-NH_2$ comme une unité vibrationnelle.

Dans le spectre de la BH dissoute dans du chloroforme on peut observer deux maxima à 1680–1670 cm^{-1} et à 1633 cm^{-1} ; nous considérons que le premier maximum est dû à la vibration $\nu C=O$. Dans le spectre de la BH à l'état solide, celui-ci apparaît à des numéros d'onde plus bas, 1663 cm^{-1}, comme suite des associations moléculaires. Dans le spectre de la BHd_3 ce maximum se trouve à 1660 cm^{-1}, dans le chloroforme, et à 1634 cm^{-1}, dans le nujol.

La bande amidique II peut être observée normalement dans la région 1650–1570 cm^{-1}. [10] Dans cette région, le spectre de la BH dans du chloroforme présente trois bandes à : 1633, 1583 et 1510 cm^{-1}. La BH à l'état solide présente ces bandes déplacées : 1620, 1570, 1490 et deux coudes faibles à 1550 et 1540 cm^{-1}. M. Mashima attribue seulement une bande, sous forme de coude, à la vibration amide II, à 1527 cm^{-1} (δ NH), tandis qu'il attribue une bande à 1618 cm^{-1} à une vibration de déformation (bending), βNH_2. Dans le domaine d'ondes de 1600 à 1400 cm^{-1} se superposent aussi les vibrations $\nu C{=}C$ du cycle benzénique.

---

[18] P. G. Puranik et K. Venkata Ramiah, cité d'après *Nature*, **191**, 796 (1961).

Nous devons mentionner que R. N. Kniseley et coll.,[10] S. Weckherlin et W. Lüttke,[20] H. M. Randall et coll.,[21] sur la base d'études de substitution isotopique avec du ^{15}N et D, considèrent que, dans le cas de la benzamide solide, les bandes de la région 1700—1600 cm^{-1} s'inversent pour les vibrations $\nu C{=}O$ et δNH_2. Ainsi, Kniseley suppose que la bande 1624 cm^{-1} correspondrait à la vibration $\nu C{=}O$, tandis que la bande 1658 cm^{-1} correspondrait à la vibration δNH_2.

Cette inversion pourrait être supposée aussi dans le cas de la BH, mais le fait que dans la BHd_3 solide la bande à 1620 cm^{-1} disparaît et se trouve à 1212 cm^{-1}, nous autorise à attribuer cette bande à la vibration δNH ou βNH_2. Kniseley a également mis en évidence ces bandes dans le spectre de la benzamide deutérée, à 1215 cm^{-1}, dans le chloroforme, et à 1194 cm^{-1}, dans le tétrachlorure de carbone. Ce fait nous autorise à considérer que, dans le cas de la BH, l'inversion n'a pas lieu, mais que plutôt l'ensemble des bandes dans le domaine 1700—1600 cm^{-1} constitue une résultante de toutes les vibrations qui se manifestent dans ce domaine.

Le couplage des vibrations $C{=}O$ et CN conduirait à des bandes qui se trouvent dans le domaine 1300—1200 cm^{-1}, appelées *amides III*, considérées souvent seulement comme des vibrations de la liaison νCN, mais elles peuvent être couplées aussi avec la vibration de déformation δNH, qui se trouve à proximité.[22]

Pour la BH à l'état solide, Mashima indique pour νCN une bande faible (coude) à 1250 cm^{-1}. Dans les spectres effectués par nous, pour la BH à l'état solide, les bandes qui peuvent être attribuées à cette vibration se placent à : 1350 *i*, 1320 *f*, 1300 *f* et 1250 *t.f* cm^{-1}. A la deutération il semble que les bandes à 1350 et 1300 cm^{-1} se trouvent très peu déplacées à 1340 et 1298 cm^{-1} respectivement, mais d'une intensité moindre. Nous attribuons la bande intense de 1350 cm^{-1} à la vibration νCN. Elle est peu sensible à la deutération, mais comme on le verra plus tard, plus sensible à la formation du complexe avec le sulfate de cuivre. Il est plus difficile encore de préciser la place de la vibration de la liaison N—N. P. A. Giguère et I. D. Liu[11] montrent que, dans le cas de l'hydrazine, la vibration fondamentale de la liaison N—N devrait être faible dans le spectre IR, dû au fait qu'elle se réfère à une liaison essentiellement non polaire et, de plus, qu'elle se trouve dans une région à absorption puissante à cause des autres vibrations.

Le spectre du complexe $CuSO_4 . 2BH$. Dans le spectre IR du complexe formé entre BH et $CuSO_4$ on observe une modification accusée dans la

---

[19] T. Miyazava, T. Simanouchi et S. Mizushima, *J. Chem. Phys.*, **29**, 611 (1958).

[20] S. Weckherlin et W. Lüttke, *Z. Elektrochem.*, **64**, 1228 (1960).

[21] H. M. Randall, R. S. Fowler, N. Fuson et I. R. Dangl, « Infrared Determination of Organic Structures », Van Nostrand, NewYork, 1949, p. 10.

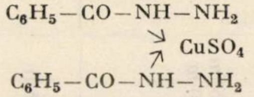
[22] R. C. Lord et F. A. Miller, *Appl. Spectroscopy*, **10**, 115 (1955).

région des vibrations νNH_2 et νNH ; il y apparaît une bande large et en paliers comprise entre 3500 et 2600 cm^{-1}, avec plusieurs maxima et coudes. Les bandes données par les vibrations $\nu_a NH_2$ et $\nu_s NH_2$ du complexe, apparaissent à des numéros d'onde plus grands qu'à la BH solide et sans doute dû au fait que le groupement NH_2 terminal ne participe pas à la formation du complexe. Nous attribuons la bande à 3180 cm^{-1} à la vibration νNH, qui se trouve déplacée vers des numéros d'onde plus petits que dans la BH solide (de 118 cm^{-1}), comme conséquence de la liaison dans le complexe.

Les bandes amidiques II et III du complexe se trouvent approximativement aux mêmes numéros d'onde qu'à la BH solide. Dans le spectre IR du complexe $CuSO_4.2BH$, dans le domaine 1200—1100 cm^{-1}, apparaît une bande élargie à 1120 cm^{-1} et intense, qui correspond à l'absorption du groupement SO_4^{2-}, [15] superposées aux vibrations des liaisons C—H du cycle benzénique.

Les autres absorptions enregistrées correspondent aux absorptions respectives de la BH solide.

Compte tenu du spectre IR du complexe $CuSO_4.2BH$ et des données susmentionnées, ainsi que du fait que le Cu(II) peut coordonner dans un plan carré, nous considérons que les quatre points de coordination existant autour de l'atome de cuivre sont occupées par deux atomes d'oxygène de l'anion SO_4^{2-} et par deux atomes d'azote des deux molécules de BH. Par conséquent, la structure du complexe peut se formuler de la façon suivante :



$$\begin{array}{l} C_6H_5-CO-NH-NH_2 \\ \qquad\qquad\quad\searrow \\ \qquad\qquad\qquad CuSO_4 \\ \qquad\qquad\quad\nearrow \\ C_6H_5-CO-NH-NH_2 \end{array}$$

Les spectres IR des o-, m- *et* p-*aminobenzhydrazides.* Pour l'*o*-ABH et *m*-ABH on a enregistré les spectres IR aussi bien en solution de chloroforme qu'à l'état solide dans du KBr et pour le *p*-ABH seulement à l'état solide en tenant compte que cette substance ne se dissout pas dans le chloroforme.

Les numéros d'onde respectifs sont reportés sur le tableau 2, où, à des fins de comparaison, sont inscrits dans la première colonne les chiffres correspondants pour la BH solide. Il ressort des données du tableau 2 que les fréquences νNH_2 des aminobenzhydrazides sont supérieures à celles de la benzhydrazide, en raison de la présence dans leur molécule d'un groupement NH_2 de plus, substitué dans le cycle benzénique dans les positions *ortho-*, *méta-* ou *para-*, par rapport au groupement $-CONH-NH_2$.

Dans *le spectre de la* p-*aminobenzhydrazide* on observe dans le domaine 3500—3200 cm^{-1} cinq maximums d'absorption. La bande à 3435 cm^{-1} correspond à la vibration $\nu_a NH_2$ donnée par la fonction aminique liée au noyau benzénique, tandis que la bande à 3308 cm^{-1} est donnée par la vibration $\nu_s NH_2$ de la même fonction. Nous considérons que les bandes 3350 et 3238 cm^{-1} correspondent aux vibrations ν_a et ν_s du groupement aminique de $-NH-NH_2$. La bande à 3275 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'allongement νNH (dans BH à 3298 cm^{-1}). On remarque que la fonction NH_2 greffée sur le noyau benzénique est libre (elle ne participe pas à l'association). On considère que *p*-ABH forme les mêmes

Tableau 2

	BH disque KBr	*p*-ABH disque KBr	*p*-ABH + + $CuSO_4$ disque KBr	*m*-ABH sol. chloroforme	*m*-ABH disque KBr	*m*-ABH + + $CuSO^4$ disque KBr	*o*-ABH sol. chloroforme	*o*-ABH disque KBr	*o*-ABH + + $CuSO_4$ disque KBr
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		3435 *i*	3405 *i*		3530 *f*	3570–	3495 *m*	3443 *ti*	3430 *mi*
				3452 *i*	3420 *i*	3430	3455 *m*		3383 *i*
		3350 *i*	3318 *ti*	3403 *mi*	3375 *i*	3310 *i*	3370 *m*	3345 *ti*	
				3380 *mi*	3325 *i*		3350 *u*	3325 *ti*	
νNH_2	3298 *m*	3308 *i*	3270 *m*	3335 *mi*	3300 *ti*	3215	3340 *u*	3275 *u*	3138 *i*
		3275 *ti*	3215 *ti*	3280 *m*	3210 *m*	3210 *u*			
νNH	3220 *m*	3238 *ti*	3135 *ti*			3120 *i*		3190 *u*	3040 *u*
	3045 *m*	3060 *f*	3045 *i*						3000 *u*
	3020 *m*	3030 *f*	3026 *i*		3050				2925 *mi*
									2853 *mi*
Amide I $\nu C{=}O$	1663 *mi*	1630 *ti*	1632 *ti*	1665 *ti*	1665 *u*	1658 *u*	1660 *ti*	1650 *u*	1650 *u*
βNH_2	1620 *i*	1612 *ti*	1540 *ti*	1627 *ti*	1625 *ti*	1558 *ti*	1623 *ti*	1620 *ti*	1538 *ti*
$\nu C-C$	1608 *u*	1602 *u*	1600 *u*		1608 *u*	1600 *u*	1616 *u*	1605 *u*	1605 *u*
$\nu C-C$	1570 *mi*	1570 *mi*	1590 *u*	1589 *ti*	1589 *ti*	1570 *u*	1590 *ti*	1580 *ti*	1583 *mi*
	1555 *u*	1553 *i*	—	—	—	—	1560 *mi*	1566 *i*	—
Amide II	1540 *u*	—	—	1540 *u*	1530 *mi*	—	—	—	—
δNH	1520 *u*	1510 *tf*	1507 *ti*	—	—	—	1507 *mi*	1510 *ti*	—

νC−C	1490 *m* — 1450 *u* —	— 1475 *u* 1443 *f* —	— — 1440 *f* 1410 *u*	1495 *i* 1475 *u* — —	1490 *mi* — 1455 *mf* 1420 *u*	1490 *m* 1462 *f* — 1400 *tf*	1472 *mi* 1455 *u* — 1415 *u*	1488 *i* 1455 *mi* 1425 *u* —	1498 *m* 1450 *m* 1405 *f* —
Amide III νC−N	1350 *i*	1350 *mi*	1353 *mi*	1325 *ti*	1338 *mi*	1355 *m*	—	1340 *mi*	1370 *m*
δC−H	1320 *u* —	1325 *ti* —	1328 *i* 1305 *i*	1308 *mi* —	— 1267 *m*	1325 *u* —	1320 *m* 1298 *m* 1271 *m*	1320 *mi* 1297 *m* 1266 *m*	1320 *m* 1265 *m*
SO_4^{2-}	—	—	1120 *ti*	—	—	1125 *ti*	—	—	1120 *ti*
δC−H	1184 *f* 1158 *f*	1192 *f* 1173 *mi*	—	1170 *f*	1165 *f*	—	1173 *m* 1135 *u*	1173 *m* 1152 *mi*	
ωNH_2	1121 *m*	1120 *m*	1038 *m*	1120 *f*	1113 *f*	1052 *ti*	—	1108 *m*	1040 *um*
δC−H	1075 *f*				1070 *f*			1063 *f*	
δC−H	1030 *tf* 1007 *mf*	1010 *tf*	992 *f*	1000 *f*	1020 *u*	1000 *m*	1000 *u*	1033 *f*	
γNH_2	993 *m*	968 *m*	908 *m*	—	995 *m*	955 *m*	—	960 *i* 945 *m*	910 *f*
		946 *f*	—	—	932 *f*	—	948 *m*	942 *mi*	—
	922 *m*	—	—	917 *m*	885 *mf*	875 *m*	868 *tf*	895 *f*	—
	888 *m*	885 *f*	840 *mi*	870 *u*	845 *i*	—	—	824 *f*	—
πC−H	803 *f*	778 *f*	—	—	808 *f*	808 *f*	—	796 *mf*	785 *f*
	750 *f*	—	760 *mi*	—	760 *mi*	—	—	758 *mi*	—
	—	—	720 *f*	—	—	—	—	745 *i*	—
	689 *i*	—	—	—	690 *mi*	688 *mi*	—	710 *m*	670 *f*
	—	650 *mi*	640 *mi*	—	—	—	—	662 *f*	—
ρNH_2	673 *mi*	618 *mi*	575 *mi*	—	—	615 *m*	—	645 *m*	618 *m*

types de dimères que la BH, [20] sans la participation de la fonction $-NH_2$ du cycle benzénique.

Dans le domaine 1700–1600 cm^{-1} on identifie une bande très intense à 1630 cm^{-1}, $\nu C{=}O$, dont la valeur basse indique l'association. Une bande à 1612 cm^{-1}, amide II (δNH ou δNH_2 ou βNH_2, si l'on utilise la notation de Mashima). Pour la région amide II on observe également des bandes à 1570, 1553, 1510 cm^{-1}. Par contre, nous attribuons la bande à 1350 cm^{-1} à la vibration $\nu C-N$.

Le spectre IR de la m-*ABH*. A l'état solide on observe une bande large comprise entre 3600 et 3000 cm^{-1}, avec beaucoup de petits maximums : 3530, 3420, 3375, 3325, 3300, 3210, 3050 cm^{-1}, mais il est difficile de préciser à quelles vibrations ils correspondent. Il semble que l'une des deux fonctions aminiques primaires soit libre, tandis que l'autre est engagée dans la liaison d'hydrogène intramoléculaire.

Le spectre de *m*-ABH dans le chloroforme (solution saturée) présente deux vibrations à 3452 cm^{-1} et à 3335 cm^{-1}, qui peuvent être attribuées à ν_a et $\nu_s NH_2$ du groupement NH_2 substitué du cycle benzénique, aussi que deux vibrations, nettes à 3403 cm^{-1} et un coude à 3280 cm^{-1}, correspondant à ν_a et $\nu_s NH_2$ du groupement $-NH-NH_2$.

Les déplacements des bandes vers des numéros d'onde inférieurs, observés dans le spectre de la *m*-ABH à l'état solide, par rapport au spectre de la solution chloroformique, nous permettent d'apprécier que la *m*-ABH à l'état solide est associée, formant des dimères comme la BH et la *p*-ABH.

Ce fait est confirmé par les vibrations dans le domaine 1700–1600 cm^{-1}. A l'état solide, la bande $\nu C = O$ est située à 1665 cm^{-1}. Nous considérons que les bandes à 1625 et 1630 cm^{-1} sont dues aux vibrations de déformation δNH ou δNH_2, couplées aux vibrations $\nu C = O$ (amide II). On trouve les vibrations amide III à 1338 et 1267 cm^{-1}, dans le spectre de la substance solide.

Le spectre IR de la o-*ABH*. A l'état solide, dans le domaine 3500–3000 cm^{-1}, on observe des bandes à 3443 et à 3325 cm^{-1}, correspondant aux vibrations $\nu_a NH_2$ et $\nu_s NH_2$ libres. A 3345 et 3275 cm^{-1} apparaissent des bandes que l'on peut attribuer à ν_a et $\nu_s NH_2$ associées (de $NH-NH_2$). Dans le spectre de la solution chloroformique de *o*-ABH est marqué un coude à 3370 cm^{-1} ($\nu_s NH_2$), qui semble être la paire de la bande à 3495 cm^{-1} ($\nu_a NH_2$) de NH_2 libre. Un autre coude à 3340 cm^{-1} pour $\nu_s NH_2$ est la paire de la bande $\nu_a NH_2$ à 3455 cm^{-1} de NH_2 liée.

Il ressort des données présentées sur le tableau 2 que les vibrations *o*-ABH à l'état dissous se trouvent à des numéros d'onde supérieurs aux vibrations correspondant à l'état solide, ce qui indique, dans l'état solide, l'association par la formation de liaisons d'hydrogène.

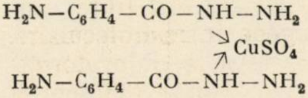
Les vibrations attribuées à la bande amide II et autres vibrations (1620, 1605, 1580, 1510 cm^{-1}, à l'état solide) se trouvent à des numéros d'onde supérieurs, en solution chloroformique (1623, 1590, 1560 cm^{-1}). Les autres vibrations, amide III et $\nu C-C$, sont inchangées.

Les spectres IR des complexes $CuSO_4 \cdot 2ABH$ (o-, m-, p-). L'attribution des vibrations données par les groupements NH_2 et NH est très difficile à préciser à cause des superpositions de ces vibrations.

Dans les spectres d'infrarouge des complexes $CuSO_4 \cdot 2ABH$ on observe des vibrations dans le domaine 3500–3300 cm^{-1} qui sont caractéristiques pour la fonction aminique non liée, probablement pour le groupe NH_2 lié directement au cycle benzénique et pour le groupe NH_2 de $-NH-NH_2$. Au cas des complexes, la bande νNH est déplacée vers des numéros d'onde inférieurs comme dans le cas des bases libres, non complexées (spécialement à $CuSO_4 . 2p$-ABH). Dans le domaine d'onde 1700 à 1300 cm^{-1} on n'observe pas des modifications ; les vibrations $\nu C=O$ sont enregistrées aux mêmes valeurs.

Il résulte des données du tableau 2 que les vibrations de l'amide II et de l'amide III, sont enregistrées aux numéros d'onde plus petits, ce qui indique leur engagement dans les complexes.

Par conséquent on peut représenter les formules probables des complexes $CuSO_4 . 2ABH$ (*o*-, *m*-, *p*-), de la façon suivante :



$$\begin{array}{l} H_2N-C_6H_4-CO-NH-NH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\searrow \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CuSO_4 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\nearrow \\ H_2N-C_6H_4-CO-NH-NH_2 \end{array}$$

où les groupements NH_2 liés directement au cycle benzénique ne sont pas engagés à la formation des liaisons de coordination.

Les spectres IR de la BH et des ABH (*o*-, *m*-, *p*-) n'indiquent pas une forme énolique de ces substances, ainsi que l'on suppose pour les amides ni, non plus,la formation d'une liaison Me—O—, qui sont prises en considération par d'autres auteurs.[23-25]

---

[23] W. D. Kumler et G. M. Fohlen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1944 (1942).

[24] L. J. Bellamy et R. F. Branch, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4491.

[25] R. P. Peland, S. Mizushima, Columba Curran et I. V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1575 (1957).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 163–167 (1967)

L'INTERACTION DU GeO_2 AVEC L'ACIDE SACCHARIQUE ET LES SACCHARATES DE SODIUM

CONST. GH. MACAROVICI et MARIA VOLUŞNIUC-BIROU

Institut de chimie de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Filiale de Cluj, 59–65, str. Donath

Reçu le 14 juillet 1966

Ayant étudié la réaction, en solutions aqueuses, qui a lieu entre le GeO_2 et l'acide saccharique, le saccharate acide de sodium et le saccharate disodique, par le titrage pH-métrique, spectres UV et synthèse , on a constaté la formation d'un seul type de complexe, dans un rapport 1 Ge : 2 ligands, quel que soit le rapport des composants introduits dans la réaction. Les acido-complexes synthétisés peuvent être représentés par les formules

$$Na_2H_2[Ge(C_6H_6O_8)_2]\cdot 4H_2O \text{ et } Na_4[Ge(C_6H_6O_8)_2]\cdot 4H_2O.$$

L'acide germanique, résulté de la dissolution du GeO_2 dans l'eau, forme des complexes avec une série d'hydroxyacides,[1–6] parmi lesquels l'acide saccharique n'est pas mentionné. Une conclusion qui se dégage de ces travaux est que l'acide germanique forme des chélates avec les composés di- et polyhydroxyliques, en se comportant de la même manière que l'acide borique et l'acide tellurique.[7] Vu que, dans nos travaux précédents,[8,9] nous avons étudié la formation de complexes des éléments tétravalents (Ti, Zr, Hf, Th) avec les acides gluconique et saccharique, dans la note présente nous communiquons quelques résultats obtenus par l'étude de l'interaction de l'acide germanique et de l'acide saccharique et de ses sels alcalins dans des solutions aqueuses. L'étude a été poursuivie au moyen des méthodes potentiométrique, spectrophotométrique, la synthèse chimique et thermogravimétrique.

---

[1] G. Mattock, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 989.

[2] E. R. Clark et J. A. Wadams, *Nature*, **180**, 904 (1957).

[3] O. Vartapetian, *Ann. Chim. (France)*, **2**, 916 (1957).

[4] A. Pflugmacher et I. Rohrmann, *Angew. Chem.*, **69**, 778 (1957).

[5] E. R. Clark, *Nature*, **183**, 536 (1959).

[6] D. A. Everest et J. C. Harrison, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3752.

[7] P. Pascal, « Nouveau traité de chimie minérale », t. VIII, 3e fasc., Masson & Cie, Paris, 1963, p. 273.

[8] C. Gh. Macarovici, H. Roth et L. Czeglédi, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **12**, 229, 245 (1961) ; **14**, 69 (1963).

[9] C. Gh. Macarovici et L. Czeglédi, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 397 (1964).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

a. *Titrages pH-métriques.* La solution d'acide germanique a été préparée par la dissolution dans l'eau du GeO_2, spectralement pur. La concentration de la solution obtenue était légèrement plus basse que 0,01 M, étant diluée ensuite selon les nécessités.

L'acide saccharique a été obtenu par échange cationique à partir du saccharate de calcium (Merck), sur de l'Amberlite IR-120, forme d'hydrogène. On a établi potentiométriquement le titre des solutions d'acide saccharique par l'addition en excès de NaOH et le titrage de l'excès par du HCl ou bien conductométriquement par du NaOH.

Les solutions de saccharate acide de sodium et de saccharate disodique ont été obtenues à partir des solutions d'acide saccharique par neutralisation avec la quantité requise de NaOH.

Pour le titrage des divers systèmes on a employé des solutions de NaOH, 0,5 M, libre de carbonate, et des solutions de HCl, 0,5 M.

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un pH-mètre L. P. 5, à électrode en verre et à électrode de référence de calomel. On a contrôlé l'appareil au moyen des solutions tampon au pH = 2,04 et pH = 9,18.

Les titrages ont été exécutés sous de l'azote purifié, dans une chambre thermostatée à 20° ± 1°.

1. Au titrage de la solution aqueuse de GeO_2 de 0,004 M (pH = 6,1), effectué au moyen d'une solution d'acide saccharique, 0,04 M (pH = 2,4), le pH baisse constamment de pH = 6,1 jusqu'à un pH = 2,4, où il demeure presque constant (fig. 1 *a*).

2. Au titrage de la solution de GeO_2 0,004 M par une solution de saccharate de sodium, 0,04 M (pH = 7,16), le pH augmente de 6,1 à 7,16 , où il reste de nouveau presque constant (fig. 1 *b*).

3. Dans le mélange d'une solution aqueuse de GeO_2, une solution d'acide saccharique (dans un rapport de 1 mole GeO_2 : 1 mole H_2Z) et de 6 équivalents de NaOH, on retire l'excès de NaOH par de l'acide chlorhydrique, 0,5 M, la teneur en GeO_2 dans la solution étant de 0,005M. On constate au terme du titrage la consommation de deux équivalents de NaOH, que correspondent aux deux carboxyles de l'acide saccharique.

La courbe de titrage du système 1 GeO_2 : 1 H_2Z se superpose en bonne partie à la courbe de titrage de l'acide saccharique (H_2Z) libre, le saut de pH étant plus accusé à l'acide seul (fig. 2 *A.a*).

4. En utilisant pour un mélange de GeO_2 (0,005 M) et d'acide saccharique, dans un rapport 1 : 2 et 1 : 3 et un excès connu de NaOH, le même procédé susmentionné on constate, lors du titrage à l'acide chlorhydrique 0,5 M, que 4, respectivement 6 équivalents de NaOH ont réagi, correspondant au nombre des fonctions carboxyliques de l'acide du mélange.

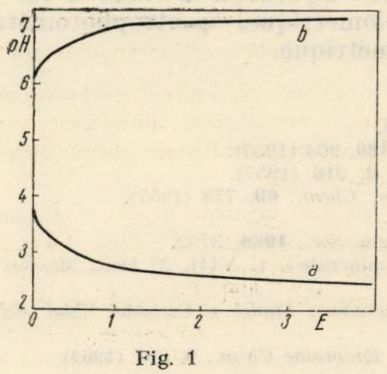


Fig. 1

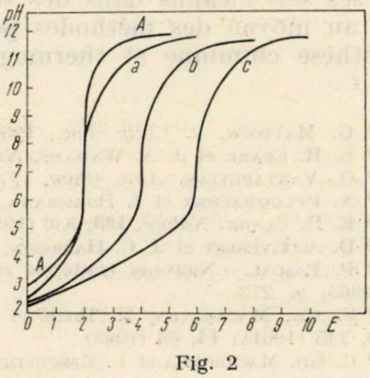


Fig. 2

5. Lorsque le mélange des composants est effectué avec une solution de GeO_2 et de saccharate acide de sodium (1 : 1), respectivement avec du saccharate disodique (1 : 1), alors, dans le premier cas, un nouvel équivalent de NaOH, correspondant au saccharate acide de sodium, se consomme, tandis que dans le deuxième cas, il n'y a pas de consommation de NaOH, et l'on retitre tout le NaOH ajouté au mélange au début.

Ces épreuves expérimentales (1 . . . 5) révèlent la consommation, lors des titrages pH-métriques, d'un nombre d'équivalents de base qui correspond au nombre de groupements carboxyliques libres trouvés dans le système étudié : deux équivalents pour l'acide saccharique libre ; deux équivalents pour le mélange $1 GeO_2 : 1 H_2Z$; quatre équivalents pour le mélange $1 GeO_2 : 2H_2Z$; six équivalents pour le système $1 GeO_2 : 3H_2Z$; un équivalent pour le système $1 GeO_2 : 1 NaHZ$.

Il en résulte que si le GeO_2 dissous dans l'eau, sous forme de GeO_3H_2 ou $Ge(OH)_4$, réagit avec l'acide saccharique ou ses sels de sodium, il ne réagit pas avec l'hydrogène des fonctions carboxyliques, mais avec l'hydrogène des fonctions alcooliques. Les groupes OH de l'acide germanique, réagissant avec l'hydrogène des fonctions alcooliques de l'acide saccharique, forment de l'eau. C'est pour cette raison que lors du titrage de la solution de GeO_2, dont le $pH = 6{,}1$, par une solution de saccharate disodique, le pH du système augmente dès le commencement jusqu'à ce qu'il se stabilise à un $pH = 7{,}16$, correspondant à la solution de saccharate (fig. 1 *b*). Le phénomène se produit inversement lorsque la solution de GeO_2 est titrée au moyen de l'acide saccharique (fig. 1 *a*).

S'il se forme un complexe, alors dans tous les cas se forme uniquement un seul type de complexe anionique.

b. *Étude spectrophotométrique*. En utilisant un spectrophotomètre Zeiss-léna (VSU) avec des solutions de GeO_2, de l'acide saccharique, du saccharate acide de potassium, du saccharate disodique et des mélanges de solutions de GeO_2 et chacun des ligands, on est arrivé aux constatations suivantes :

la solution de GeO_2 a une absorption très faible en UV. Les solutions d'acide saccharique et ses sels alcalins absorbent fortement dans le domaine $\lambda = 220 - 240$ nm. La solution d'acide saccharique, 0,1 M présente un maximum d'absorption à $\lambda = 234$ nm, puis l'absorption baisse sensiblement vers $\lambda = 250$ nm.

Les mélanges des solutions de GeO_2 et d'acide saccharique ou de ses sels alcalins déplacent quelque peu le maximum d'absorption vers des longueurs d'onde plus petites. Par exemple, le mélange de $1 GeO_2 : 1H_2Z$ présente le maximum d'absorption à 226 nm et le mélange $1 GeO_2 : 2H_2Z$, à 228 nm. L'aspect des courbes reste le même.

Les mesures ont été effectuées dans un intervalle large de pH (2,5. . .11,5) et, indifféremment de la valeur du pH, les maxima d'absorption des mélanges s'enregistrent dans le même domaine restreint de longueurs d'onde (220—240 nm).

En tenant compte de ce comportement on tire seulement la conclusion de la formation d'un seul type de complexe.

c. *Synthèse des germanosaccharates de sodium*. A des solutions concentrées d'acide saccharique, de saccharate acide de sodium ou de saccharate disodique on ajoute du GeO_2 solide et l'on filtre l'excès de GeO_2 non dissous. On additionne les solutions filtrées, claires, d'alcool en pouvant obtenir de la sorte les complexes germanosaccharates.

1. Dans de l'acide saccharique, à une concentration approximativement normale, on ne dissout que très peu de GeO_2. La solution obtenue après la filtration a le $pH = 2{,}6$ et aucune substance solide ne se sépare lorsqu'on ajoute de l'alcool (éther, acétone. . .).

2. *Germanodisaccharate diacide disodique*. A une solution d'acide saccharique de concentration connue, approximativement molaire, on ajoute d'abord de l'hydroxyde de sodium en quantité calculée en vue de neutraliser une seule fonction carboxylique. Puis on ajoute la quan-

tité de GeO_2, calculée pour le rapport de combinaison $1 GeO_2 : 1 NaHZ$ ou $1 GeO_2 : 2 NaHZ$. Dans les deux cas, le GeO_2 se dissout partiellement et l'on filtre l'excès. La solution filtrée a le $pH = 4{,}15$ et par l'addition d'alcool se sépare un précipité blanc floconneux. On filtre, on lave à l'alcool et on fait sécher au dessicateur.

On a dosé le germanium sous forme d'oxyquinolate. [10] Pour le dosage du sodium, on calcine l'épreuve dans un creuset de platine jusqu'à un poids constant, on ajoute un peu d'acide sulfurique concentré et on laisse s'évaporer jusqu'à ce que les vapeurs blanches disparaissent complètement. On calcine légèrement au rouge incipient (rouge sombre) et après le refroidissement dans l'exsicateur on pèse la somme de $GeO_2 + Na_2SO_4$. On déduit la quantité correspondante de GeO_2 (connue) et on calcule, du reste, la valeur du sodium en pour cent.

On détermine les ions d'hydrogène des fonctions carboxyliques libres par titrage au NaOH (phénolphtaléine).

Des données analytiques résulte la formation du complexe $Na_2H_2[Ge(C_6H_6O_8)_2] . 4H_2O$(P.M. = 604,9) :

calculé : 12,00 Ge ; 7,60 Na ; 0,33 H^+ ; 23,83 C ; 3,66 H ; 11,90 H_2O

trouvé : 12,08 Ge ; 7,46 Na ; 0,34 H^+ ; 24,20 C ; 3,84 H ; 12,30 H_2O.

3. *Germanodisaccharate tétrasodique*. On additionne une solution d'acide saccharique à concentration connue, approximativement molaire, d'abord d'une solution d'hydroxyde de sodium, en quantité calculée en vue de neutraliser complètement l'acide. Puis on introduit la quantité de GeO_2 solide, calculée pour le rapport de combinaison souhaité ($1 GeO_2 : 1 Na_2Z$; $1 GeO_2 : 2 Na_2Z$ et $1 GeO_2 : 3 Na_2Z$). Dans ces conditions, l'oxyde de germanium se dissout vite et complètement. On ajoute aux solutions ainsi obtenues un volume correspondant d'alcool, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Dans tous les cas, se sépare une substance blanche floconneuse. On filtre, on lave à l'alcool et on fait sécher sous vide. Dans n'importe quelle condition susmentionnée a lieu la formation d'une même substance, dont la composition est la suivante :

$$Na_4[Ge(C_6H_6O_8)_2] . 4H_2O \text{ (P.M. = 648,85).}$$

— Pour le rapport dans le mélange de $1 GeO_2 : 1 Na_2Z$, avant d'y ajouter de l'alcool, la solution a le $pH = 6{,}1$.

Analyses :

calculé : 11,19 Ge ; 14,17 Na ; 22,21 C ; 3,10 H ; 11,10 H_2O.

trouvé : 10,94 Ge ; 14,25 Na ; 19,16 C ; 3,08 H ; 11,79 H_2O.

— Pour le rapport dans le mélange de $1 GeO_2 : 2 Na_2Z$, la solution aqueuse avait le $pH = 7{,}1$.

Analyses :

trouvé : 11,14 Ge ; 13,42 Na ; 21,30 C ; 3,14 H ; 10,96 H_2O.

— Pour le rapport dans le mélange de $1 GeO_2 : 3 Na_2Z$, la solution aqueuse avait le $pH = 6{,}6$.

Analyses :

trouvé : 11,08 Ge ; 13,95 Na ; 22,06 C, 3,80 H ; 10,72 H_2O.

Les substances analysées sont solubles dans l'eau.

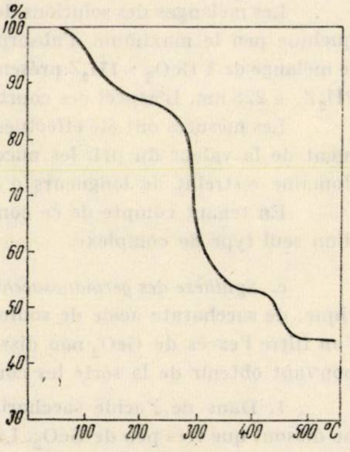


Fig. 3

d. On constate, en considérant la *courbe de ther-*

---

[10] Cl. Duval, « Traité de micro-analyse minérale », T. IV, Presses Scientifiques Internationales, Paris 6e, 1957, p. 238.

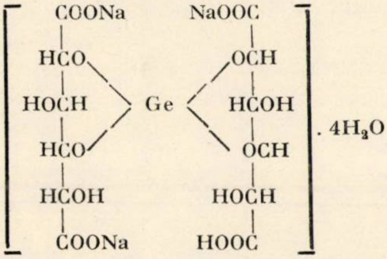
molyse (fig. 3), que l'eau est éloignée de façon continue jusqu'à 150°, à un seul palier. Il en résulte que, dans la sphère extérieure du complexe, tous les $4H_2O$ sont liés de la même manière. Autour de 300° a lieu une décomposition rapide de la substance par la combustion de l'acide saccharique. Au-dessus de 475° s'inscrit un palier horizontal qui correspond approximativement à un mélange de GeO_2, Na_2CO_3 et, probablement, un peu de germanate de sodium.

CONCLUSIONS

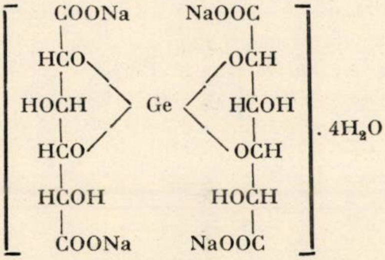
Des données expérimentales exposées ci-dessus il ressort qu'à l'interaction du GeO_2 avec du saccharate acide de sodium ou du saccharate disodique, se forme un seul type de complexe, dans lequel le rapport de combinaison est 1Ge : 2NaHZ et respectivement 1Ge :2 Na_2Z, quel que soit le rapport des composants dans le mélange initial (1 : 1, 1 : 2 ou 1 : 3).

Avec l'acide saccharique on n'a pas pu séparer de complexe correspondant.

On peut estimer que les structures probables de complexes synthétisés sont les suivantes : (I) $Na_2H_2[Ge(C_6H_6O_8)_2].4H_2O$ et (II) $Na_4[Ge(C_6H_6O_8)_2].4H_2O$.



I



II

Dans le cas où des pentacycles plus stables que des hexacycles se forment, l'ion de germanium pourrait se lier aussi entre les carbones 4 et 5.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 163–167 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, 12, 169–179 (1967)

STABILITY OF COMPLEX CADMIUM IODIDES IN METHANOL-WATER MIXTURES

GR. POPA, E. IOSIF and C. LUCA

Bucharest University, Faculty of Chemistry, Analytical Chemistry Laboratory
89, Spl. Independenţei

Received May 24, 1966

By using the potentiometric method the present paper aimed at determining the stability constants of the complex cadmium iodides in methanol-water mixtures ranging from 10 % to 90 %. The measurements have been performed at 25° ± 0.1°, the ionic strength of the solution amounting to $\mu = 2$.

One of the basic purposes of the complexes chemistry is the investigation of the stability of complex combinations in non-aqueous solvents as well as in mixed solvents.

These researches will allow a more accurate interpretation of the formation equilibria of complexes, enabling at the same time to perceive new analytical applications for them.

As this field of chemistry is still incipient, the accumulation of more and more experimental data, becomes necessary.

Our laboratory performed numerous researches in this field.[1-5]. Some of them led to the elucidation of problems with regard to the structure of complexes or the nature of their formation equilibria, and others to analytical practical applications.

The complex cadmium iodides have been studied by A. L. Markman and Turian [6] and by Turian [7] in methanol-water mixtures.

The results obtained by these authors by means of polarographic measurements, raised some problems with regard to the following topics: the variation of the stability constant as function of the dielectric constant of the solution, the amount of complexes formed in different methanol-water mixtures, the phenomenon of association and displacement of complexes affected by the dielectric constant and the solvation phenomena.

---

[1] Gr. Popa, C. Luca and E. Iosif, *Anal. Univ. Buc.*, **35**, 45 (1962).
[2] Gr. Popa, C. Luca and E. Iosif, *Anal. Univ. Buc*, **45**, 75 (1963).
[3] Gr. Popa, C. Luca and V. Magearu, *J. Chem. Phys.*, **60**, 355 (1963).
[4] Gr. Popa, C. Luca and V. Magearu, *J. Chem. Phys.*, **62**, 449 (1965).
[5] Gr. Popa, C. Luca and V. Magearu, *Anal Univ. Buc.*, (under press).
[6] A. L. Markman, Ya. I. Turian, *Zhur. obshchei Khim.*, **22**, 1936 (1952).
[7] Ya. I. Turian, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **102**, 295 (1955).

Due to the fact that the conclusions of the above mentioned papers did not always bear a unitary character, and the experimental data have not been too numerous, we started studying the formation equilibria of complex cadmium iodides, in a wide range of methanol-water mixtures, by another method.

The results acquired allow a better knowledge of the processes occurring in the solution and the elucidation of problems regarding the influence of the solvent on the stability of these complexes.

METHOD

The method consisted in determining the concentration of the iodine ions at equilibrium by the difference between the electromotive tensions of the following elements :

$$\left.\begin{array}{ll} \mathrm{Ag}\,;\ \mathrm{AgI},\ \mathrm{KI/NaNO_3}\ \text{(saturated)}/\mathrm{KCl},\ \mathrm{Hg_2\,Cl_2}\,;\ \mathrm{Hg} & \text{(a)} \\ \mathrm{Ag}\,;\ \mathrm{AgI},\ \mathrm{KI},\ \mathrm{Cd\,(NO_3)_2/NaNO_3}\text{(saturated)}/\mathrm{KCl},\ \mathrm{Hg_2Cl_2}\,;\ \mathrm{Hg} & \text{(b)} \end{array}\right\} \quad \text{(I)}$$

If the total concentration of the potassium iodide is the same for both elements, the difference e.m.t., $E_1 - E_2$ allows to determine the concentration of the free iodine ions in the $[\mathrm{CdI_n}]^{(n-2)-}$, formed in (I) b, according to the relation :

$$E_1 - E_2 = -\frac{RT}{F}\ln\frac{[\mathrm{I}^-]_a}{[\mathrm{I}^-]_b} \qquad (1)$$

where $[\mathrm{I}^-]_a$ represents the total concentration of iodine ions, and $[\mathrm{I}^-]_b$, the concentration, at equilibrium, of the iodine ions, in the element $(\mathrm{I})_b$.

By knowing the concentration of iodide ions at equilibrium the formation function of Bjerrum type, [8] for test series with variable iodide concentrations, has been determined :

$$\bar{n} = \frac{[\mathrm{I}^-]_a - [\mathrm{I}^-]_b}{[\mathrm{Cd}^{2+}]\ \text{total}} \qquad (2)$$

Making use of the following relation :

$$K_n = \left(\frac{1}{[\mathrm{I}^-]}\right)_{\bar{n}=n-\frac{1}{2}} \qquad (3)$$

the stability constants K_n from the formation curves $\bar{n} - p[\mathrm{I}]$, have also been established.

In table 1 the experimental data for the curve-plotting of Bjerrum type for the complexes $[\mathrm{CdI_n}]^{(2-n)+}$ at $t = 25°$ and $\mu = 2$ are listed, and in table 2, the values of the total, consecutive constants β_n, obtained by diagrams according to relation (3) from the formation curves (fig. 1). The β_n values thus obtained are approximate and have been therefore again calculated by means of the Fronaeus method, [9] which makes use of the following relation :

$$F = 1 + \beta_1[\mathrm{I}] + \beta_2[\mathrm{I}]^2 + \beta_3[\mathrm{I}]^3 + \ldots \qquad (4)$$

---

[8] J. Bjerrum "Metal ammine formation in aqueous solution", Copenhagen, 1957.

[9] S. Fronaeus, *Acta. Chem. Scand.*, 5, 859 (1951).

Function F may be easily calculated by relation

$$\ln F = \int_0^{[\mathrm{I}]} \frac{\overline{n}}{[\mathrm{I}]} \, d\,[\mathrm{I}] \qquad (5)$$

F being calculated, by virtue of relation (4) one may write

$$F_1 = \frac{F-1}{[\mathrm{I}]} = \beta_1 + \beta_2\,[\mathrm{I}] + \beta_3\,[\mathrm{I}]^2 + \ldots \qquad (6)$$

and $\lim\limits_{[\mathrm{I}]\to 0} F_1 = \beta_1$.

In a similar way we obtain another function F_2:

$$F_2 = \frac{F_1 - \beta_1}{[\mathrm{I}]} = \beta_2 + \beta_3[\mathrm{I}] + \beta_4\,[\mathrm{I}]^2 \ldots \qquad (7)$$

and $\lim\limits_{[\mathrm{I}]\to 0} F_2 = \beta_2$

a.s.o.

For the general case we have:

$$F_t = \frac{F_{t-1} - \sum\limits_{n=1}^{n=t-1} \beta_n [\mathrm{I}]^{n-1}}{[\mathrm{I}]^{t-1}} = \beta_t + \beta_{t+1}[\mathrm{I}] + \cdot, \quad \sum_{n=t+2}^{n=N} \beta_n\,[\mathrm{I}]^{n-t} \qquad (8)$$

For simplification of the above relation we did not consider the ionic charge.

The limits of the functions $F_1 \ldots F_n$ for $[\mathrm{I}] \to 0$ are graphically obtained by extrapolation.

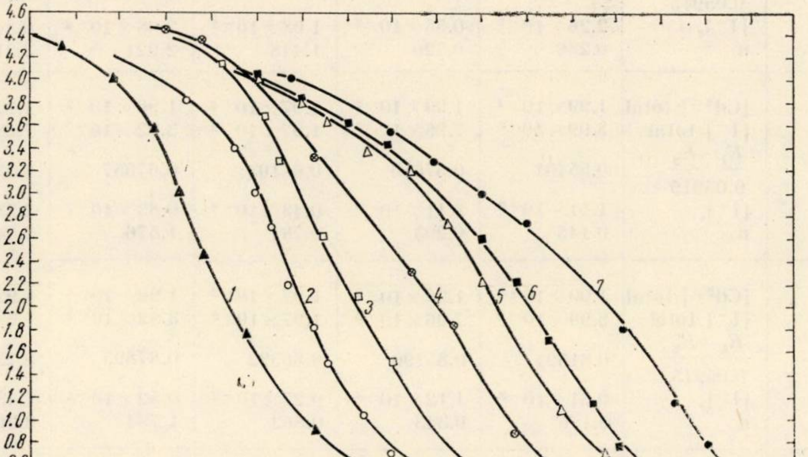


Fig. 1. — Formation curves of $[\mathrm{CdI_n}]^{(n-2)-}$ complexes in different methanol-water mixtures, at 25°C and $\mu = 2$.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 169–179 (1967)

Table

Experimental data necessary to the plotting of formation curves of Bjerrum type for the

% (weight) CH$_3$OH						
0%	[Cd^{2+}] total	1.99×10^{-2}	1.97×10^{-2}	1.96×10^{-2}	1.92×10^{-2}	1.88×10^{-2}
	[I$^-$] total	7.96×10^{-3}	1.97×10^{-2}	3.92×10^{-2}	7.69×10^{-2}	1.13×10^{-1}
	$\frac{E_1-E_2}{0.05915}$	0.30583	0.27607	0.24716	0.24801	0.22721
	$[I^-]_e$	3.94×10^{-3}	1.00×10^{-2}	2.22×10^{-2}	4.34×10^{-2}	6.70×10^{-2}
	$\bar{n}$	0.202	0.472	0.867	1.744	2.446
10%	[Cd^{2+}] total	1.988×10^{-2}	1.976×10^{-2}	1.964×10^{-2}	1.953×10^{-2}	1.941×10^{-2}
	[I$^-$] total	1.192×10^{-2}	2.371×10^{-2}	3.556×10^{-2}	4.687×10^{-2}	5.825×10^{-2}
	$\frac{E_1-E_2}{0.05915}$	0.43279	0.40896	0.41504	0.42003	0.42890
	$[I^-]_e$	4.40×10^{-3}	9.25×10^{-3}	1.37×10^{-2}	1.78×10^{-2}	2.17×10^{-2}
	$\bar{n}$	0.378	0.703	1.113	1.493	1.883
20%	[Cd^{2+}] total	1.992×10^{-2}	1.984×10^{-2}	1.968×10^{-2}	1.960×10^{-2}	1.945×10^{-2}
	[I$^-$] total	0.796×10^{-2}	1.587×10^{-2}	3.159×10^{-2}	3.921×10^{-2}	5.447×10^{-2}
	$\frac{E_1-E_2}{0.05915}$	0.54404	0.56415	0.57109	0.58816	0.58378
	$[I^-]_e$	2.284×10^{-3}	4.357×10^{-3}	8.481×10^{-3}	1.010×10^{-2}	1.420×10^{-2}
	$\bar{n}$	0.284	0.575	1.124	1.485	2.070
30%	[Cd^{2+}] total	1.99×10^{-2}	1.97×10^{-2}	1.96×10^{-2}	1.92×10^{-2}	1.90×10^{-2}
	[I$^-$] total	7.96×10^{-3}	1.97×10^{-2}	3.92×10^{-2}	7.69×10^{-2}	9.52×10^{-2}
	$\frac{E_1-E_2}{0.05915}$	0.54725	0.55621	0.55993	0.56867	0.52037
	$[I^-]_e$	2.26×10^{-3}	0.55×10^{-2}	1.08×10^{-2}	2.08×10^{-2}	0.34×10^{-1}
	$\bar{n}$	0.286	0.720	1.448	2.921	3.215
40%	[Cd^{2+}] total	1.99×10^{-2}	1.99×10^{-2}	1.97×10^{-2}	1.96×10^{-2}	1.92×10^{-2}
	[I$^-$] total	3.99×10^{-3}	7.96×10^{-3}	1.97×10^{-2}	3.92×10^{-2}	7.69×10^{-2}
	$\frac{E_1-E_2}{0.05915}$	0.55401	0.57650	0.66103	0.67557	0.53744
	$[I^-]_e$	1.11×10^{-3}	2.11×10^{-3}	0.43×10^{-2}	0.83×10^{-2}	2.23×10^{-2}
	$\bar{n}$	0.145	0.293	0.781	1.576	2.843
50%	[Cd^{2+}] total	1.99×10^{-2}	1.99×10^{-2}	1.97×10^{-2}	1.96×10^{-2}	1.92×10^{-2}
	[I$^-$] total	3.99×10^{-2}	7.96×10^{-2}	1.97×10^{-2}	3.92×10^{-2}	7.69×10^{-2}
	$\frac{E_1-E_2}{0.05915}$	0.81521	0.85190	0.86322	0.87895	0.73153
	$[I^-]_e$	0.61×10^{-3}	1.12×10^{-3}	0.27×10^{-2}	0.52×10^{-2}	1.43×10^{-2}
	$\bar{n}$	0.170	0.343	0.862	1.734	3.260
60%	[Cd^{2+}] total	1.988×10^{-2}	1.984×10^{-2}	1.976×10^{-2}	1.964×10^{-2}	1.953×10^{-2}
	[I$^-$] total	1.192×10^{-2}	1.587×10^{-2}	2.371×10^{-2}	3.556×10^{-2}	4.687×10^{-2}
	$\frac{E_1-E_2}{0.05915}$	0.96703	0.91614	0.94674	0.94894	0.91834
	$[I^-]_e$	1.286×10^{-3}	1.925×10^{-3}	2.129×10^{-3}	3.177×10^{-3}	5.656×10^{-3}
	$\bar{n}$	0.534	0.703	1.092	1.647	2.110

7

$[CdI_n]^{(n-2)}$ complexes in different methanol-water mixtures, at 25°C and $\mu = 2$

1.85×10^{-2}	1.81×10^{-2}	1.75×10^{-2}	1.66×10^{-2}			
1.48×10^{-1}	1.81×10^{-1}	2.45×10^{-1}	3.33×10^{-1}			
0.21014	0.19171	0.14708	0.10414			
9.12×10^{-2}	1.16×10^{-1}	1.74×10^{-1}	2.62×10^{-1}			
3.027	3.591	4.052	4.277			
1.930×10^{-2}	1.912×10^{-2}	1.901×10^{-2}	1.88×10^{-2}	1.85×10^{-2}		
6.950×10^{-2}	8.795×10^{-2}	9.885×10^{-2}	1.13×10^{-1}	1.481×10^{-1}		
0.42096	0.39560	0.37757	0.35418	0.27421		
2.64×10^{-2}	3.54×10^{-2}	4.14×10^{-2}	5.01×10^{-2}	7.88×10^{-2}		
2.233	2.746	3.022	3.356	3.746		
1.930×10^{-2}	1.923×10^{-2}	1.908×10^{-2}	1.897×10^{-2}	1.879×10^{-2}	1.864×10^{-2}	
6.950×10^{-2}	7.692×10^{-2}	9.16×10^{-2}	1.606×10^{-2}	1.203×10^{-1}	1.324×10^{-1}	
0.56737	0.55180	0.50634	0.46238	0.41454	0.36853	
1.882×10^{-2}	2.159×10^{-2}	2.854×10^{-2}	3.655×10^{-2}	4.534×10^{-2}	5.663×10^{-2}	
2.625	2.820	3.304	3.665	4.507	4.604	
1.88×10^{-2}	1.85×10^{-2}					
1.13×10^{-1}	1.48×10^{-1}					
0.43617	0.32240					
0.41×10^{-1}	0.71×10^{-1}					
3.830	4.162					
1.88×10^{-2}	1.85×10^{-2}	1.81×10^{-2}	1.78×10^{-2}	1.72×10^{-2}	1.66×10^{-2}	
1.13×10^{-1}	1.48×10^{-1}	1.81×10^{-1}	2.14×10^{-1}	2.75×10^{-1}	3.33×10^{-1}	
0.40338	0.26694	0.17311	0.16568	0.12003	0.10059	
0.45×10^{-1}	0.80×10^{-1}	1.13×10^{-1}	1.46×10^{-1}	2.08×10^{-1}	2.64×10^{-1}	
3.617	3.675	3.750	3.760	3.890	4.035	
1.88×10^{-2}	1.85×10^{-2}	1.81×10^{-2}	1.72×10^{-2}	1.66×10^{-2}		
1.13×10^{-1}	1.48×10^{-1}	1.81×10^{-1}	2.75×10^{-1}	3.33×10^{-1}		
0.45426	0.33558	0.25257	0.16568	0.16196		
0.397×10^{-1}	0.68×10^{-1}	1.01×10^{-1}	1.88×10^{-1}	2.29×10^{-1}		
3.877	4.324	4.419	5.058	6.265		
1.941×10^{-2}	1.930×10^{-2}	1.923×10^{-2}	1.912×10^{-2}	1.901×10^{-2}	1.88×10^{-2}	
5.825×10^{-2}	6.950×10^{-2}	7.692×10^{-2}	8.795×10^{-2}	9.885×10^{-2}	1.132×10^{-1}	
0.89501	0.81268	0.71868	0.60372	0.49219	0.40727	
7.418×10^{-3}	1.070×10^{-2}	1.470×10^{-2}	2.191×10^{-2}	3.183×10^{-2}	3.520×10^{-2}	
2.613	3.046	3.235	3.454	3.525	4.149	

Table 1

% (weight) CH_3OH						
70 %	$[Cd^{2+}]$ total	1.988×10^{-2}	1.984×10^{-2}	1.976×10^{-2}	1.964×10^{-2}	1.953×10^{-2}
	$[I^-]$ total	1.192×10^{-2}	1.587×10^{-2}	2.371×10^{-2}	3.556×10^{-2}	4.687×10^{-2}
	$\frac{E_1-E_2}{0.05915}$	1.10803	1.12595	1.12696	1.13356	1.08504
	$[I^-]_e$	9.295×10^{-4}	1.18×10^{-3}	1.77×10^{-3}	3.29×10^{-3}	3.85×10^{-3}
	$\bar{n}$	0.552	0.740	1.110	1.643	2.202
80 %	$[Cd^{2+}]$ total	1.99×10^{-2}	1.984×10^{-2}	1.976×10^{-2}	1.964×10^{-2}	1.953×10^{-2}
	$[I^-]$ total	7.96×10^{-3}	1.587×10^{-2}	2.371×10^{-2}	3.556×10^{-2}	4.687×10^{-2}
	$\frac{E_1-E_2}{0.05915}$	1.22180	1.23668	1.26627	1.26390	1.22282
	$[I^-]_e$	4.78×10^{-4}	9.14×10^{-4}	1.28×10^{-3}	1.94×10^{-3}	2.81×10^{-3}
	$\bar{n}$	0.375	0.753	1.135	1.712	2.255
90 %	$[Cd^{2+}]$ total	1.99×10^{-2}	1.984×10^{-2}	1.976×10^{-2}	1.964×10^{-2}	1.956×10^{-2}
	$[I^-]$ total	7.96×10^{-3}	1.587×10^{-2}	2.371×10^{-2}	3.556×10^{-2}	4.30×10^{-2}
	$\frac{E_1-E_2}{0.05915}$	1.50481	1.61690	1.63178	1.60608	1.55097
	$[I^-]_e$	2.49×10^{-4}	3.83×10^{-4}	5.53×10^{-4}	8.81×10^{-4}	1.22×10^{-3}
	$\bar{n}$	0.387	0.787	1.172	1.765	2.135

Table 2

β_n values for the complexes $[CdI_n]^{n-2-}$ in different methanol-water mixtures at 25°C and $\mu = 2$ calculated by relation (3)

% CH_3OH	β_1	β_2	β_3	β_4
0	1.96	3.41	4.56	5.51
10	1.97	3.69	5.20	6.44
20	2.40	4.38	6.12	7.60
40	2.57	4.67	6.48	8.03
50	2.80	5.14	7.17	8.78
60	2.92	5.45	7.62	9.27
70	3.05	5.68	7.99	9.89
80	3.18	5.95	8.40	10.33
90	3.54	6.69	9.42	11.40

In order to calculate the functions F, for different values of the concentration at equilibrium of the iodine ions, graphical integrations on the curves

$$\frac{\bar{n}}{[I]} - [I]$$

have been performed.

By virtue of the functions F thus obtained, the functions $F_1 \ldots F_n$ have been then calculated and by subsequent extrapolations of these functions at $[I] \rightarrow 0$, according to equations (8), the total, consecutive constants $\beta_1 \ldots \beta_n$ have been established. The values of these constants are recorded in table 3.

(continued)

1.941×10^{-2}	1.930×10^{-2}	1.923×10^{-2}	1.912×10^{-2}	1.901×10^{-2}	1.88×10^{-2}	1.85×10^{-2}
5.825×10^{-2}	6.952×10^{-2}	7.692×10^{-2}	8.795×10^{-2}	9.885×10^{-2}	1.132×10^{-1}	1.481×10^{-1}
1.01901	0.90735	0.82485	0.68910	0.58478	0.48081	0.32984
5.57×10^{-3}	8.61×10^{-2}	1.15×10^{-2}	1.80×10^{-2}	2.57×10^{-2}	3.74×10^{-2}	6.93×10^{-2}
2.714	3.207	3.402	3.658	3.847	4.032	4.259
1.945×10^{-2}	1.937×10^{-2}	1.930×10^{-2}	1.923×10^{-2}	1.915×10^{-2}	1.901×10^{-2}	1.88×10^{-2}
5.417×10^{-2}	6.201×10^{-2}	6.952×10^{-2}	7.692×10^{-2}	8.429×10^{-2}	9.885×10^{-2}	1.132×10^{-2}
1.15452	1.10312	0.99746	0.85932	0.74522	0.57785	0.46830
3.81×10^{-3}	4.89×10^{-3}	6.99×10^{-3}	1.09×10^{-2}	1.51×10^{-1}	2.61×10^{-2}	3.85×10^{-2}
2.604	2.948	3.023	3.433	3.613	3.826	3.973
1.949×10^{-2}	1.937×10^{-2}	1.930×10^{-2}	1.923×10^{-2}	1.915×10^{-2}	1.88×10^{-2}	
5.51×10^{-2}	6.201×10^{-2}	6.952×10^{-2}	7.692×10^{-2}	8.429×10^{-2}	1.132×10^{-1}	
1.49907	1.21538	1.02231	0.88300	0.72595	0.48530	
1.75×10^{-3}	3.78×10^{-3}	6.60×10^{-3}	1.00×10^{-2}	1.58×10^{-2}	3.70×10^{-2}	
2.737	3.006	3.260	3.478	3.576	4.053	

Table 3

β_n values for the complexes $[CdI_n]^{n-2-}$ in different methanol-water mixtures at 25°C and μ = 2 calculated by the Fronaeus method.

% CH_3OH	β_1	β_2	β_3	β_4
0	1.74	2.94	4.30	5.00
10	1.88	3.50	5.09	6.25
20	1.98	4.11	5.95	7.16
40	2.00	4.30	6.11	7.26
50	2.30	4.82	6.75	8.25
60	2.48	4.95	7.25	8.75
70	2.69	5.33	7.60	9.70
80	2.88	5.60	8.29	10.23
90	3.40	6.15	9.48	11.19

EXPERIMENTAL

Preparation of Ag : AgI electrodes. On a platinum carrier, very fine metallic silver is deposited, by using a $K[Ag(CN)_2]$ electrolyte. The electrolysis occurs at 0.25 mA, for 24 hr. The platinum wire covered with metallic silver is left for other 18 hr. in distilled water then an electrolysis is performed, by using as electrolyte a 0.1 m potassium iodide solution.

The process takes place during 2 hr with a 0.5 mA current, so that the silvered platinum wire be covered by a silver iodide film.

There has been made use of cadmium nitrate solutions obtained from a metal of spectral purity. The lithium perchlorate necessary to the preservation of the ionic strength has been prepared of Li_2CO_3 *p.a.* Merck and $HClO_4$ *p.a.* Merck and purified by several recrystallizations.

The solutions have been prepared with twice distilled water and the methanol-water mixtures have been obtained using methyl alcohol previously purified by reflux on magnesium and iodine and then doubly distilled in nitrogen atmosphere according to H. Lund's and J. Bjerrum's directions.[10] The measured solutions have been also continuoulsy bubbled with cylinder nitrogen or argon that had been previously purified by passing through a pyrogallol and potassium hydroxide solution and subsequently through silicagel.

Before entering the measuring cell, the inert-gas has also passed a saturator containing the same solution as the cell.

The t.e.m. measurement of the elements of type (I) a, b, has been accomplished by means of a potentiometric bridge with a ± 0.01 mV precision.

All measurements have been performed at 25° ± 0.1°, using an ultrathermostat.

RESULTS

The displacement of formation curves to the right with a simultaneous increase in the methanol concentration of the solution bears witness as to a growth of the stability of the complexes that have been formed (fig. 1)

Moreover, the sloping of these curves which varies in the same sense, shows a different influence of the methanol content upon the consecutive formation constants of the complexes. This is more obvious in figures 2 and 3 where the total, consecutive formation constants of the complexes $[CdI_n]^{(n-2)-}$ as function of the methanol percent in weight of the solution are plotted.

The same diagrams also evidence a deflection from linearity of the variation of the total, consecutive constants β_n as function of the methanol content, for the intermediary solutions with 20%—40% methanol as well for the total consecutive constants obtained from the formation curves, as for those calculated by the Fronaeus method.

This domain of alcohol concentrations actually corresponds just to the domain where the superior complexes with more than 4 ligand ions are more markedly pointed out.

The previous data of the quoted authors, obtained by polarographic measurements, showed values of the constants β_n with a greater scattering, which caused some authors to consider the variation of the total, consecutive constants β_n as function of the concentration in methanol, as a straight line. It is obvious that in the 20%—40% range, there cannot be any linearity. The same non-linear variation may be noticed in figure 4 where the variations of the partial, consecutive constants K_n as function of the methanol content are represented.

The first conclusion which may be drawn on the basis of the experimental data we obtained is that in solutions with an average methanol content (between 20% and 50%) there exists a more marked formation trend for the superior complexes. As one can see from figure 1, the formation curves of Bjerrum type tend, at the limit, to greater values of the magnitude of the average ligands number n even for intermediary methanol concentrations.

---

[10] H. Lund and J. Bjerrum, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 64, 210 (1931).

For a 90% methanol content, the formation curve plainly aims at $\overline{n} = 4$. Similar conclusions may be drawn from the curves $F_n - [I]$. For instance curve $F_4 - [I]$, for a 90% methanol solution, tends to a straight line, parallel to the $0 - [I]$ axis, which proves that the last complex formed in the solution, at very great concentrations in iodine, is the complex $[CdI_4]^{2-}$.

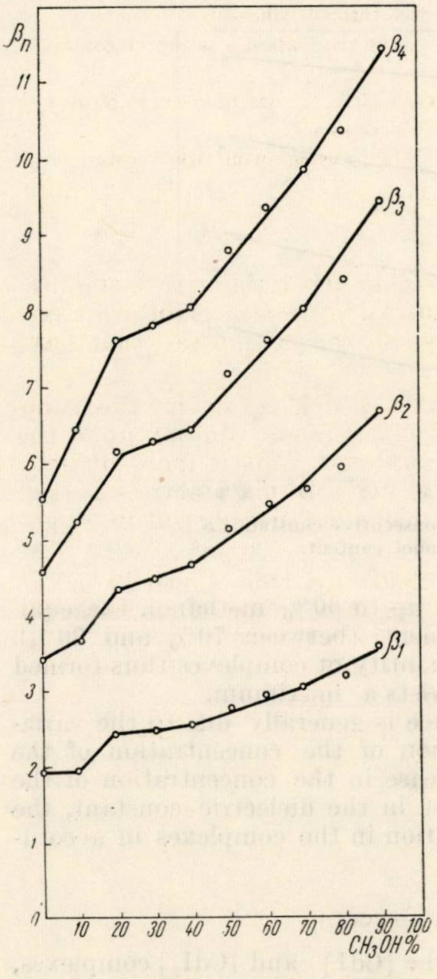


Fig. 2. — Plotted variations of the total, consecutive constants β_n as function of the methanol content.

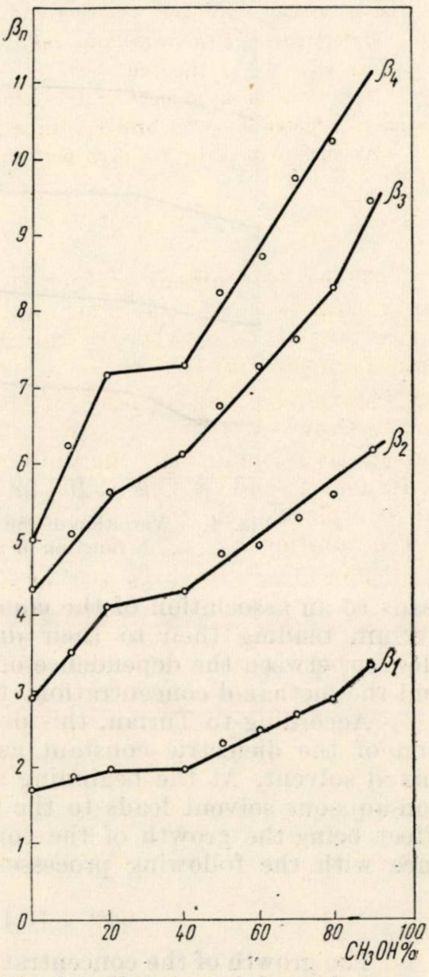


Fig. 3. — Variations of the total consecutive constants β_n as function of the methanol content, calculated by the Fronaeus method.

The remaining of the similar curves, for methanol concentrations, has a more or less sloping, as against the axis, thus proving the existence of some superior complexes $[CdI_5]^{3-}$.

As the calculus method we used, although it is the most appropriate one, yields errors with regard to the calculation of the constants β_n for superior complexes, we have not calculated these constants but only pointed them out. The inaccuracy of this method may be also explained by the great instability of the superior complexes.

Figure 1 shows that, with regard to complex cadmium iodides, an increase in the methanol concentration in the solvent water-methanol,

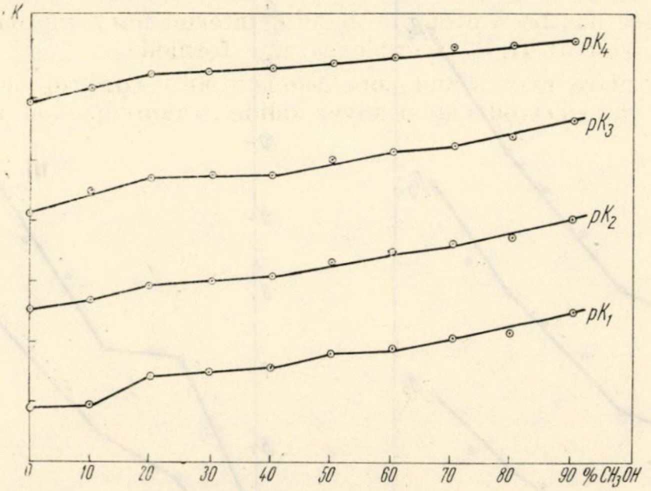


Fig. 4. — Variation of the partial consecutive constants K_n as function of the methanol content.

leads to an association of the complexes, up to 60% methanol, the equilibrium tending then to their displacement (between 70% and 90%). Hence, between the dependence of the quantity ot complexes thus formed and the methanol concentration, there exists a maximum.

According to Turian, this dependence is generally due to the variation of the dielectric constant as function of the concentration of the mixed solvent. At the beginning an increase in the concentration of the non-aqueous solvent leads to the decrease in the dielectric constant, the effect being the growth of the concentration in the complexes in accordance with the following processes :

$$Cd^{2+} + [I^-] \rightarrow [CdI]^+ \xrightarrow{I^-} [CdI_2]$$

The growth of the concentration of the $[CdI]^+$ and $[CdI_2]$ complexes, leads in turn to the appearance of great quantities of superior complexes although the decrease in the dielectric constant starts hindering this process.

The subsequent growth of the concentration of the non-aqueous solvent and the simultaneous drop of the dielectric constant hinders even more the further complexation process of the negative addendum with the already formed negative complex, thus leading to the displacement of the complexes with negative charge, which is connected with the continuous acceleration of the electrostatic repulsion between the similar charges of the ligands with negative charges and of the negative complex ions.

CONCLUSIONS

It has been pointed out that the stability of the complex cadmium iodides increases simultaneously with the increase in the methanol content of the methanol-water solvent.

Evidence has been brought that for intermediary methanol concentrations superior $[CdI_5]^{3-}$ complexes are formed.

The positive results and conclusions wholly confirm the successful use made of the electrode silver-silver iodide in non-aqueous media.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 169–179 (1967)

CONCLUSIONS

It has been pointed out that the stability of the complex cadmium iodides increases simultaneously with the increase in the methanol content of the methanol-water solvent.

Evidence has been brought that for intermediary methanol concentrations superior $(CdI_3)^-$ complexes are formed.

The positive results and conclusions which confirm the successful use made of the electrode silver-silver iodide in non-aqueous media.

[illegible]

Revue Roumaine de Chimie, 12, 181–189 (1967)

LÖSLICHKEIT DER GASE UNTER DRUCK IN FLÜSSIGKEITEN. I

DAS SYSTEM KOHLENDIOXID-WASSER

RODICA VÎLCU und I. GĂINAR

vom Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Bukarester Universität, Bd. Republicii 13

Eingegangen am 28. Juli 1966

Es wird das thermodynamische Verhalten der CO_2-Lösungen in Wasser und des Gases über der Lösung bei verschiedenen Werten der Zustandsgröße charakterisiert. Aus den übereinstimmenden Zustandsgrößen berechnete man die Fugazität des Kohlendioxids für jeweils sechs zwischen 288,16°K und 308,16°K gelegenen Temperaturen und für ein zwischen 25 und 75 atm gelegenes Druckintervall. Die Lösungsenthalpien des Kohlendioxids in Wasser berechnete man aus den bei verschiedenen Temperaturen chromatographisch gemessenen Löslichkeiten des Gases in der flüssigen Phase.

Das Studium der Löslichkeit von Gasen in der flüssigen Phase bildete den Gegenstand zahlreicher Forschungen. Auf seine praktische Bedeutung ist zurückzuführen, daß einige Gas-Flüssigkeit-Systeme thermodynamisch charakterisiert wurden, wobei man in einigen Fällen theoretische Fragen erörterte, die an die Kenntnis der begrenzten Anwendbarkeit der Gesetze der idealen Lösungen gebunden sind oder an die Berechnung einiger den Systemen eigenen thermodynamischen Größen: Fugazität der Gase, Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten, Lösungsenthalpien der Gase in Flüssigkeiten usw.

Um das thermodynamische Verhalten einiger Gaslösungen in Flüssigkeiten zu bestimmen, führten wir ein Arbeitsverfahren ein zur Messung der Löslichkeit der unter Druck in reiner Flüssigkeit gelösten Gase, bei verschiedenen Werten der physikalisch-chemischen Parameter. Das vorgeschlagene Verfahren wird an Kohlendioxid angewandt, das ein sehr stark wasserlösliches Gas ist.

Systematische Untersuchungen der Löslichkeit des Kohlendioxids in Wasser wurden von Sander vorgenommen [1]; er prüfte in seiner Arbeit auch die Beiträge früherer Forschungen zur Bestimmung des Abweichungsgrades der Lösungen von Gasen in Flüssigkeit vom Henryschen Gesetz, bei verschiedenen Werten der Zustandsparameter.

---

[1] W. Sander, *Z. phys. Chem.*, **78**, 513 (1912).

Kritschewsky, Shaworonkoff und Aepelbaum [2] nahmen eine vollständigere thermodynamische Untersuchung der CO_2-Lösungen in Wasser vor und berechneten die Aktivitätskoeffizienten des bei verschiedenen Drucken gelösten CO_2. Die bei 20 und 30° bis zu 30 atm vorgenommenen Messungen zeigten, daß sich die Lösungen unter diesen Verhältnissen ideal verhalten.

Unsere Vermessungen zur Bestimmung der Löslichkeit des Gases gestatteten die thermodynamische Charakterisierung des Systems Gas-Flüssigkeit bis zu 75 atm, bei Temperaturen zwischen 15 und 35°, wobei die Bunsenschen Absorptionskoeffizienten (in einem ml der Flüssigkeit gelöstes Gas in cm^3 bei 0°C und 1 atm) und die Lösungsenthalpie des Kohlendioxids in Wasser bestimmt werden konnten. Die Fugazitätskoeffizienten, die für das unter verschiedenen Drucken und Temperaturen stehende Kohlendioxid in der Gasphase berechnet wurden, gestatteten die thermodynamische Charakterisierung des über der Gaslösung in eine Flüssigkeit gelösten Gases.

Die Fugazität des bei verschiedenen Drucken gelösten Gases wurde aus der aus bekannten thermodynamischen Grundsätzen abgeleiteten Beziehung berechnet:

$$RT \ln f = RT \ln P + \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) \mathrm{d}P \tag{1}$$

in welcher

f — Fugazität des gelösten Gases
P — Druck des Gases
V — Molvolumen des Gases
T — Arbeitstemperatur (°K)

bedeuten.

Die Lösung der Gleichung (1) im Verhältnis zur Fugazität des Gases setzt die Kenntnis der Abhängigkeit zwischen den Zustandsgrößen PVT voraus. Weil wir über keine derartige experimentelle Abhängigkeit verfügen, hingegen aber im Besitze der genauen Werte der Temperaturen und Arbeitsdrucke sind, bedienen wir uns einer Zustandsgleichung des Gases.

In unseren Berechnungen berücksichtigten wir auch die von Beattie und Bridgeman aufgestellte Gleichung, die eine der genauesten empirischen Darstellungen der Abhängigkeit zwischen den Zustandsgrößen ist und für Gase gültig, die Drucken bis zu 250 atm ausgesetzt sind. Diese Gleichung der Form

$$PV^2 = RT \left[V + B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] \left[1 - \frac{C}{T^3 V} \right] - A_0 \left(1 - \frac{a}{V} \right) \tag{2}$$

enthält fünf individuelle Konstanten, deren Werte in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Aus Gleichung (2) berechnete man die Molvolumina in Abhängigkeit von den versuchsmäßig bestimmten Größen P und T. Die Abweichung des Gases vom idealen Verhalten, die vom Korrektionsintegral aus Beziehung (1) angegeben ist, wurde durch graphische Integration der Darstellung der Abhängigkeit $\left(V - \frac{RT}{P}\right)$ vom Druck ermittelt.

---

[2] I. R. Kritschewsky, N. M. Shaworonkoff und V. A. Aepelbaum, *Z. phys. Chem.*, **175 A**, 232 (1935).

Tabelle 1

Konstante der Beattie-Bridgemann-Gleichung für Kohlendioxid

Gas	A_0	a	B_0	b	$c.10^{-4}$
CO_2	5,0065	0,07132	0,10476	0,07235	66,00

Die in Molenbrüchen oder Bunsenschen Koeffizienten β ausgedrückte Gaslöslichkeit bestimmte man für die jeweilig verschiedenen Arbeitsverhältnisse, durch das chromatographische Verfahren. Die Löslichkeitswerte, die bei den jeweiligen Temperaturen erhalten wurden, gestatteten die Berechnung des Mittelwertes der Lösungsenthalpie ΔH für das in Wasser gelöste Gas und im betrachteten Temperaturbereich nach der Gleichung

$$\Delta H = 2{,}303 R \frac{\log S_2 - \log S_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \tag{3}$$

wobei S_1 und S_2 die den Temperaturen T_1 und T_2 entsprechenden Löslichkeiten sind. In Anbetracht der linearen Abhängigkeit zwischen dem Logarithmus der Löslichkeit und dem umgekehrten Wert der absoluten Temperatur konnte für das ganze untersuchte Temperaturintervall ein einziger Mittelwert der Lösungsenthalpie des Kohlendioxids in Wasser aufgestellt werden.

GERÄTE

Die Versuche wurden in einer komplexen Anlage durchgeführt, deren Hauptteil aus einem Autoklav (A_1) (Abb.1), in dem der Lösungsvorgang des Gases stattfindet, und einem Autoklav (A_2) besteht, der die Rolle eines Präzisionsmanometers spielt und genaue Maßelemente für den Druck im Apparat enthält. Ferner ein Manostat (H), die Gasspeiseleitung (S), der Probenanalysator, sowie zusätzliche Geräte zur Temperaturregelung- und Messung, zum erwärmen und rühren.

Der Arbeitsblock ist in Abbildung 1 dargestellt.

Jeder einzelne Bestandteil der Versuchseinrichtung hat seinen bestimmten Zweck im Verlauf der Arbeiten : Der Autoklav (A_1) stellt den Hauptteil der Einrichtung dar und ist mit einem Manometer (M_1) zur ungefähren Angabe des Druckes versehen. An Hand des Hahnes (R_1) (Abb. 2), der mit einer Extraktionsröhre zur Entnahme flüssiger Proben aus dem Autoklav in Verbindung ist, werden die Proben der Flüssigkeit mit gelöstem Gas in eine Meßphiole gebracht und daraufhin chromatographiert. Der Hahn wird im Arbeitsraum mit einer Stahlröhre verlängert, deren innerer Durchmesser etwa 2 mm beträgt. Die Hahnöffnung gewährleistet die Entnahme der Flüssigkeitsproben mit gelöstem Gas in kleinen Portionen, durch die Druckunterschiede zwischen der Umgebung und dem Inneren des Autoklavs. Die Meßphiole zur Aufnahme der Probe ist an den Probehahn befestigt. Das System der Hähne (*R*)(Abb.1) gewährleistet die Unterbrechung oder die Wiederherstellung der Verbindung zwischen dem Autoklav und dem Rückflußkühler, der an den Autoklav (A_1) angebracht ist, durch den das Gas eingespeist wird. Die Zusatzgeräte gestatten die Konstanthaltung der Temperatur der Flüssigkeit im Autoklav, die genaue Bemessung ihrer Temperatur, sowie ihr Durchrühren, um eine homogene Mischung zwischen Flüssigkeit und Gas bei den verschiedenen Arbeitsdrucken zu erzielen. Die Temperatur der Lösung wurde mit einem Platinwiderstandsthermometer von 100 ± 0,1 Ohm bei 0° mit thermischem Widerstandskoeffizienten von 0,38 Ohm/Grad gemessen (Abb. 3). Das Thermometer T_1 ermöglicht es, die Arbeitstemperatur mit einer Genauigkeit von $\pm\ 2.10^{-4}$°C zu bemessen. T_1 stellt den variablen Zweig einer Widerstandsmeß-

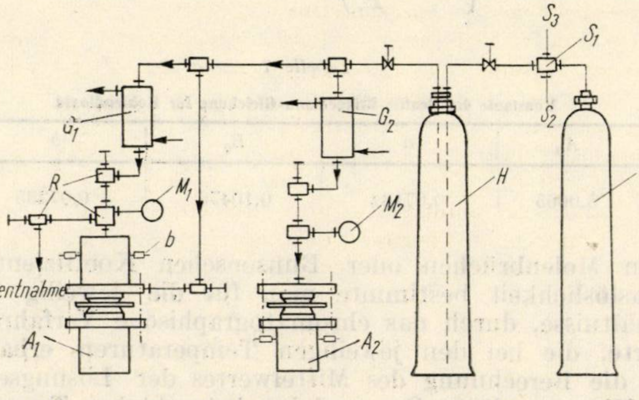


Abb. 1. — Grundsatzschema der Arbeitseinrichtung.

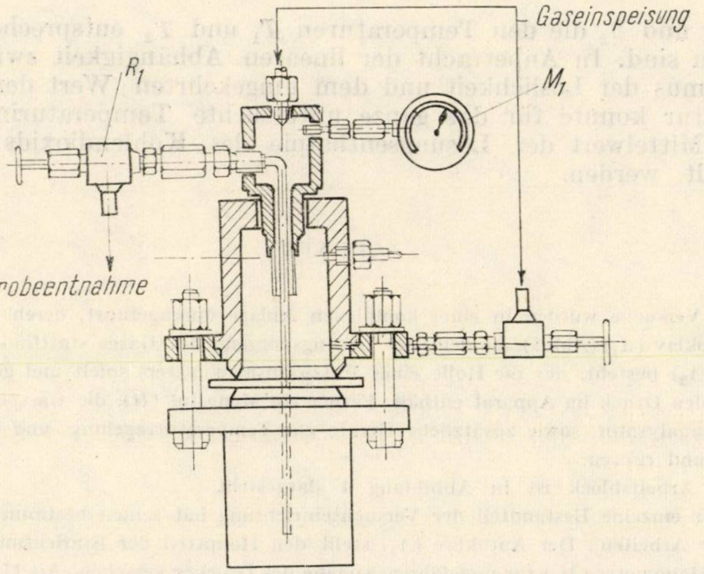


Abb. 2. — Autoklav zur Lösung des Gases in der Flüssigkeit.

brücke dar, die von einem dekadischen Widerstand (W) vom Typ RFT (DDR) kompensiert wird, der parallel mit einem der Ballastwiderstände der Brücke gebaut ist. Die Ballaste R_1, R_2 und R_3 sind aus Manganin (∅ = 0,1 ; 54,75 Ohm/m) und haben einen jeweiligen Widerstand von 120 Ohm. Die Brücke wird mit Gleichstrom vom 5 mA gespeist. Der Strom wird mit dem Spannungsteiler (D) konstant gehalten. Vorausgehende Eichung der Einrichtung gestattet es, die Temperatur der Flüssigkeit im Autoklav an Hand der Angaben des dekadischen Widerstandsgerätes einzuschätzen.

Die Konstanthaltung der Flüssigkeitstemperatur mit Temperaturunterschieden unter $\pm 2.10^{-3}$°C wurden mittels eines gleichen Thermoreglers (O) erzielt, der nach Delimarski, Markov und Berenblium [3] aufgebaut wurde. Der optische Thermoregler beruht auf dem Grundsatz des Werteausgleichs eines in die untersuchte Flüssigkeit mittels dekadischem Widerstand induzierten Signalwiderstandes.

Wird der thermische Widerstandskoeffizient durch Eichung bestimmt, so kann aus dem Wert des Ausgleichswiderstandes die Temperatur der Flüssigkeit wann immer ermittelt werden. Der optische Thermoregler fungiert aber nicht als Temperaturanzeiger, sondern als Schaltgerät : Für einen an das dekadische Widerstandsgerät angebrachten Widerstand wird die erwünschte Arbeitstemperatur bestimmt. Mit einem Platinwiderstand von 1,2 Ohm wird die Flüssigkeit erwärmt. Die Schalteinrichtung des Heizstromkreises wird von einer photoelektrischen Zelle betätigt, die von einem Lichtspot eines Nullgerätes 10^{-8} A/mm/Skala angeregt wird. Weitere Einzelheiten über die elektronische Montage des optischen Thermoreglers sind in der bereits erwähnten Veröffentlichung angegeben. [4]

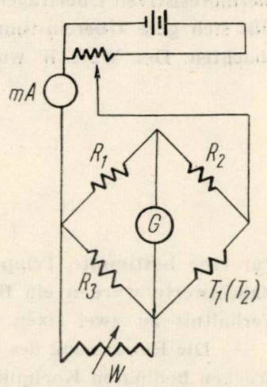


Abb. 3. — Die Widerstandsmeßbrücke für die Temperaturbestimmung.

Die Flüssigkeit im Autoklav wird stetig gerührt, um Zusammensetzung und Temperatur einheitlich zu erhalten. Der Rührer besteht aus einem von Glas umgebenen Stück Weicheisen, das von einem Magneten, der zwecks wirksameren Rührens exzentrisch zum Autoklav angebracht ist, ständig betätigt wird.

Die an die Autoklaven A_1 und A_2 angebrachten metallischen Manometer geben den ungefähren Druck innerhalb des Apparates an. Im Laufe der Versuche bleiben die Autoklaven unter konstantem Druck. Bei Überdruck kann der Druck genauer durch ein Direktverfahren mit einer Genauigkeit von ±0,25 mmHg (bis zu etwa 5,5 atm) mit einem baroresistiven Übertrager bemessen werden. [5] Für Drucke, die diesen Wert überschreiten, wird ein indirektes Verfahren angewandt, welches auf der bekannten Übereinstimmung zwischen Kochpunkt und Dampfspannung reiner Flüssigkeiten beruht. Die Bestimmung des Druckes beschränkt sich derart auf die Bestimmung der Kochpunkte des Wassers, die bei verschiedenen Drucken im Autoklav (A_2) vermessen werden, mit einem Platinwiderstandsthermometer T_2, der über der Flüssigkeit hängt und in eine Brückenschaltung montiert ist, wie in Abb. 3 schematisch dargestellt. Es würde auf diese Weise im indirekten Verfahren genaue Ermittlung des Druckes bis zu Werten von über 60 000 mmHg gewährleisten. Die Anwendung dieser Einrichtung zur Messung von Überdrucken setzt ihre Eichung für Temperaturen der Flüssigkeiten von über 100° voraus. Da die Fixpunkte in diesem Bereich schwer zu erzielen sind (100—300°) stellte man Berechnungsgleichungen der Ausgleichswiderstände W auf, die den verschiedenen T_2-Werten für die im Gleichgewicht befindliche Brückenschaltung entsprechen und dabei die Konstruktionseinzelheiten der Schaltung berücksichtigen. Vergleicht man die berechneten W-Werte mit den versuchsmäßig erhaltenen W-Werten derselben Brückenschaltung des thermoresistiven Übertragers T_2, der in Umgebungen mit fixen Temperaturen eingeführt wurde, läßt sich gute Übereinstimmung der zwei Wertereihen mit Höchstdifferenzen unter 1 % beobachten. Der Wert W wurde nach folgender Beziehung bestimmt :

---

[3] I. K. Delimarschi, B. F. Markov und L. S. Berenblium, *Zhur. fiz. Khim.*, **27**, 1852 (1953).

[4] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss und R. B. Bird, „Molecular Theory of Gases and Liquids" J. Wiley, Inc. New York, 1954.

[5] R. Vîlcu und I. Găinar, *Anal. Univ. Buc.*, **42**, 101 (1963).

$$W = \frac{T_2 \frac{R_2}{R_3} R_1}{R_1 - T_2 \frac{R_2}{R_3}} \tag{4}$$

Für eine bestimmte Temperatur ist der Thermometerwiderstand T_2 bekannt. Die genauen Ballastwerte wurden ein für allemal aus den Ergebnissen von Messungen ermittelt, die im Verhältnis zu zwei fixen Punkten durchgeführt wurden.

Die Erwärmung des Wassers im Autoklav (A_2) auf die verschiedenen, von den Arbeitsdrucken bedingten Kochpunkte, wird mit zwei Brückenschaltungen bewerkstelligt : ein außerhalb angelegter Widerstand von 1000 W Leistung und ein innen angelegter Platinwiderstand von etwa 4 Ohm und 50 W. Der Heizstrom wird von der regelbaren Speisespannung des Widerstandes bedingt. Die Heizung wird von einer Schaltung ausgelöst, die aus einem Kontaktthermometer vom Typ RAT besteht, dessen Behälter — durch einen metallischen Schutzmantel — in die Flüssigkeit des Autoklavs (A_2) eingeführt wird. Die überwachte Erwärmung beseitigt die Übererhitzung der Flüssigkeit, gewährleistet gute Kochbedingungen und genaue Bestimmung des Kondenspunktes der gesättigten Gase. Das Rückflußsystem des Autoklavs (A_2) besteht aus einem Spiralenrückflußkühler G_2, der aus Stahlrohr gefertigt ist und durch einen Wassermantel tief gekühlt wird. Der Wärmeaustausch mit der Umwelt durch die Wandung des Apparats ist durch eine thermische Isolationsschicht aufs geringste herabgesetzt. Die gesamte Arbeitseinrichtung wird durch einen 50 l Behälter manostatiert. Die Gaseinspeisung kann entweder durch eine einzige Gasleitung (S) oder durch kontinuierliches Verfahren mit drei verschiedenen aus S_1, S_2 und S_3 eingespeisten Gasen bewerkstelligt werden. Die Temperatur des Manostaten wird konstant gehalten, wobei die geringen Abweichungen im Laufe der Vermessungen vernachlässigbar sind.

Der Analysator der Probe einer Lösung von in Flüssigkeit gelöstem Gas besteht aus der Einrichtung zur Probeentnahme, einem aus Meßphiole mit Hahn gebautem Sammler, einem Aufnahmesystem von bestimmtem Volumen (das gleiche in allen Analysen) und einem Gaschromatographen eigener Bauart, der das eigentliche Analysensystem darstellt.

Im Chromatographen sind zwei Katharometer zum Nachweis angebracht, die aus Platindraht (∅ = 0,02 mm ; R = 57 Ohm) gefertigt und in einen zylindrischen Block eingebaut sind, der mit zwei 4 mm-Öffnungen versehen ist. Als Transportgas diente Wasserstoff.

VERSUCHSERGEBNISSE UND SCHLUSSFOLGERUNG

Es wurde mit reinem Kohlendioxid bei Höchstdruck von 80—90 atm gearbeitet. Die Löslichkeit des Kohlendioxids wurde bei Gasdruck zwischen 20 und 75 atm und bei Temperaturen von 293,16 ; 298,16 und 308,16°K bestimmt. Der Gehalt an gelöstem Kohlendioxid wurde chromatographisch bestimmt : der Analysator des Chromatographen bestimmt das Verhältnis zwischen der im konstanten Volumen der Meßphiole enthaltenen Luft und dem Kohlendioxid, das durch Entgasung — bei genauestens bestimmten Druck- und Temperaturgrößen — von einer genau bemessenen Flüssigkeitsmenge aus dem Autoklav erhalten wurde. Unter Berücksichtigung des Lösungseffektes und der mit dem Lösungsmittel reagierten Menge Kohlendioxid,[6] wurden die Bunsenkoeffizienten des Kohlendioxids in Wasser, sowie die Molenbrüche des in Lösung befindlichen Gases berechnet. In Tabelle 2 sind die Werte aufgestellt, die bei den verschiedenen Temperaturen und Drucken erhalten wurden und Abbildung 4 stellt die Abhängigkeit zwischen dem Logarithmus der Löslichkeit und dem Kehrwert der absoluten Temperatur graphisch dar. Zwischen den erhaltenen Isobaren besteht bei den verschiedenen Drucken ein Parallelismus.

Tabelle 2

Bunsensche Absorptionskoeffizienten des Kohlendioxids

$T = 293{,}16°K$			$T = 298{,}16°K$			$T = 308{,}16°K$		
P atm	β	x	P atm	β	x	P atm	β	x
25	16,2	0,0130	35	15,9	0,0127	35	10,2	0,0081
30	18,2	0,0145	40	16,8	0,0134	40	12,4	0,0099
40	21,7	0,0174	44	19,4	0,0155	45	14,3	0,0112
45	23,6	0,0188	50	21,5	0,0172	50	16,4	0,0131
50	25,5	0,0204	55	23,4	0,0187	55	18,5	0,0148
60	29,1	0,0233	60	25,4	0,0203	60	20,4	0,0163
75	35,5	0,0284	65	27,2	0,0218	65	22,6	0,0181
—	—	—	70	29,1	0,0233	70	24,6	0,0196
—	—	—	76	31,0	0,0248	75	26,8	0,0214

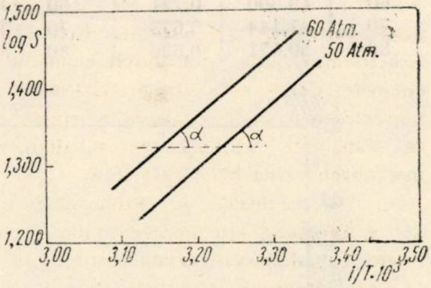


Abb. 4. — Logarithmus der CO_2-Löslichkeit in Wasser in Abhängigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur.

Man berücksichtigte Beziehung (3) und das Gefälle (tg α) (das für die kennzeichnenden Geraden, die bei verschiedenen Drucken erhalten wurden gleich ist) wurde gleichgesetzt mit dem Verhältnis zwischen der Differenz der Logarithmen der Löslichkeiten und der Differenz zwischen dem Kehrwert der bei gegebenem Druck entsprechenden absoluten Temperatur; man berechnete — für das untersuchte Temperaturintervall — den Mittelwert der Lösungsenthalpie des Kohlendioxids in Wasser, gemäß Gleichung

$$\Delta H = 4{,}573 \text{ tg}\alpha \tag{5}$$

Der Mittelwert der Lösungswärme — 4950 cal/mol — stimmt gut mit dem durch andere Verfahren von Randall und Failey [7] bestimmten Wert von 4900 cal/mol überein.

---

[6] M. Randall und B. Sosnick, *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 967 (1928).

[7] M. Randall und Failey, *Chem. Rev.*, 4, 271 (1927).

Die Fugazität und Fugazitätskoeffizienten des Gases bei verschiedenen Temperaturen und Drucken, wurden aus Gleichung (1) ermittelt und die Werte in Tabelle 3 aufgestellt.

Tabelle 3

Fugazitäten und Fugazitätskoeffizienten des Kohlendioxids

T = 298,16°K			T = 293,16°K			T = 298,16°K		
P	f	γ	P	f	γ	P	f	γ
10	9,448	0,9448	10	9,4818	0,948	10	9,506	0,950
20	17,783	0,889	20	17,917	0,895	20	18,019	0,901
30	25,015	0,833	30	25,315	0,844	30	25,503	0,850
40	31,112	0,777	40	31,655	0,791	40	32,028	0,800
50	35,982	0,719	50	36,885	0,737	50	37,522	0,750
60	39,229	0,654	60	40,864	0,681	60	41,959	0,699
70	41,228	0,589	70	43,427	0,620	70	45,166	0,645
80	43,060	0,538	80	45,534	0,569	80	47,536	0,594

T = 303,16°K			T = 308,16°K			T = 313,16°K		
P	f	γ	P	f	γ	P	f	γ
10	9,528	0,952	10	9,565	0,956	10	9,582	0,958
20	18,114	0,906	20	18,296	0,914	20	18,330	0,916
30	25,790	0,859	30	26,136	0,871	30	26,238	0,874
40	32,568	0,814	40	33,696	0,842	40	33,903	0,847
50	38,414	0,768	50	39,332	0,798	50	40,298	0,806
60	43,300	0,721	60	45,266	0,754	60	45,833	0,764
70	47,144	0,673	70	49,640	0,709	70	50,529	0,722
80	50,071	0,626	80	52,885	0,681	80	54,384	0,679

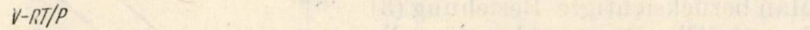


Abb. 5. — Abweichung der Molvolumina des CO_2 vom idealen Verhalten, bei verschiedenen Temperaturen.

Die Molvolumina, die zur Verwertung der Korrektionsintegralen erforderlich sind, berechnete man gemäß den Gleichungen vom Typ Beattie-Bridgemann, mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine.

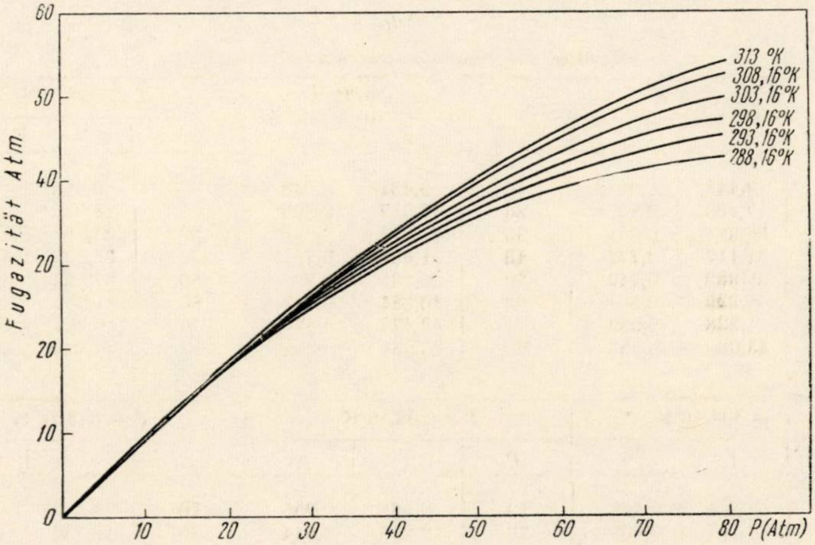


Abb. 6. — Abweichung zwischen Fugazität des CO_2 und Druck bei verschiedenen Temperaturen.

Die Abweichung der CO_2-Molvolumina vom Gesetz der idealen Gase ist in Abhängigkeit vom Druck durch die Isothermen in Abbildung 5 dargestellt, die positive Abweichungen aufzeigen. Mit Zunahme des Drucks steigen die Abweichungen bei geringen Temperaturen stark an und flauen mit Temperaturzunahme ab.

Die Maximalabweichung liegt bei den verschiedenen Isothermen zwischen 50 und 80 atm, ist bei niedrigeren Temperaturen betonter und wird zugleich mit der Temperaturzunahme gegen höhere Drucke zu verschoben, um hier zu schwinden.

Abbildung 6 stellt die Abhängigkeit zwischen Fugazität und Druck dar und zeigt zugleich ein ideales Verhalten des Kohlendioxids bis zu Drucken die etwa um Werte von 20 atm liegen. Bei Drucken oberhalb dieses Wertes wird das Verhalten des Kohlendioxids augenscheinlich das eines realen Gases. Die Abweichung ist bei niedrigeren Temperaturen betonter.

Zusammenfassend sei gesagt, daß diese Arbeit durch ein eigenes Versuchsverfahren den Bereich der Anwendbarkeit der Gesetze der idealen Lösungen an den Fall der Lösungen mit in Flüssigkeit gelösten Gasen zeigt, sowie die Grenzen, in denen die Gasphase sich ideal verhält. Die Größen, die aus den versuchsmäßig bemessenen Mengen ermittelt wurden, gestatten die thermodynamische Charakterisierung des geprüften Flüssigkeit-Gas-Systems.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 191–197 (1967)

OPTICAL LOW TEMPERATURE SPECTRA OF THE DIVALENT COBALT IN POLYCRYSTALLINE ALKALI CHLORIDE LAYERS *)

ATH. TRUŢIA and M. VODĂ

Institute of Physics of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, calea Victoriei 114

Received June 8, 1966

Further experimental data are reported concerning the resemblance of the visible low temperature spectra of the divalent cobalt complexes with tetrahedral and octahedral symmetry. One of the previously discussed [2] difficulties concerning the assumed common origin of the absorption bands in the blue part of the spectrum is discussed. In addition, some influences of the second coordination sphere around the cobalt ion, on the corresponding absorption spectra have been observed for polycrystalline alkali chloride host medium.

INTRODUCTION

The optical spectra of the divalent cobalt ion have been carefully studied lately, but many problems concerning the assignments of the numerous absorption bands to different transitions between the corresponding energetical levels and even the specification of the first coordination sphere symmetry around this ion, are not yet satisfactory.[1,2,3] On the other hand, nowadays, when well resolved spectra are being obtained it is possible to investigate the influence of the second coordination sphere on the energetical levels of Co^{++}, as well as on the corresponding transition probabilities between them.

We are studying these phenomena for polycrystalline layers of cobalt-halides and alkali-halides containing this ion as an impurity, by measuring their optical spectra at liquid nitrogen temperature.

Tananaev and Djurinski [4] have already worked with such samples but they aimed at studying the modifications produced in the principal absorption bands of the tetrahedral and octahedral divalent cobalt complexes ($^4F\Gamma_2 - {}^4P\Gamma_4$, 15,500 cm^{-1} and $^4F\Gamma_4 - {}^4P\Gamma_4$ 17,400 cm^{-1} transitions respectively) as a function of the host alkali-chloride nature and of

---

[*] Presented at the Institute of Physics Session on December 15, 1965.

[1] J. F. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **39**, 116 (1963).

[2] Ath. Truţia, *Phys. Stat. Sol.*, **13**, 111 (1966).

[3] A. Bohum and Ath. Truţia, *Phys. Stat. Sol.*, **9**, K 131 (1965).

[4] I. V. Tananaev and B. F. Djurinski, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **139**, 120 (1961)

the concentration of the cobalt salt. They worked at room temperature and low resolution power.

In this paper we present the optical spectra obtained at 77°K and a higher resolution power in the case of polycrystalline alkali chlorides with added $CoCl_2$. The concentration of $CoCl_2$ ranged from 0.1 to 25% mol and the thickness of the layers from 0.1—0.5 mm. In these cases the spectra are well developed in the blue part, i.e. the so-called spin forbidden bands, (which are of special interest in this paper), appear very clearly, while in the corresponding principal absorption band regions the samples are not transparent at all. No special attention was paid to the $CoCl_2$ concentration of layer thickness, the aim of this paper being the qualitative modifications of the corresponding optical spectra with the nature of the host substances.

EXPERIMENTAL RESULTS

$CoCl_2$. The polycrystalline $CoCl_2$ layers, as well as all other samples, were obtained and measured as previously described. [5]

The absorption spectrum of a $CoCl_2$ polycrystalline layer about 0.5 mm thick, measured at liquid nitrogen temperature is shown in figure 1. It is identical to that of the $CoCl_2$ monocrystals measured at liquid hydrogen temperature. [6] The positions of the corresponding maxima were marked by vertical lines in the figures. This spectrum is well known [5,6] and we are reproducing it only for comparison purposes with some spectra studied in this paper.

LiCl:Co. Among the alkali-chlorides, the lithium-chloride is the best host material for divalent cobalt ions. The samples which are containing big quantities of $CoCl_2$ (about 3% mol), are polycrystalline and blue. The corresponding spectrum is given in figure 1. The resemblance between this spectrum (the conservation of the peak positions and its general view) and that of the pure $CoCl_2$ samples, indicates the existence of the same symmetry of the first coordination sphere around the cobalt ion in both samples. At the same time, however some differences appear, concerning the resolution degree of the spectra (the 19,000 cm^{-1} group) and the relative intensity of the absorption bands, some of them disappearing entirely (the 1,900 ones) others, changing their structure (the 22,300 cm^{-1} group) as in the case of LiCl : Co.

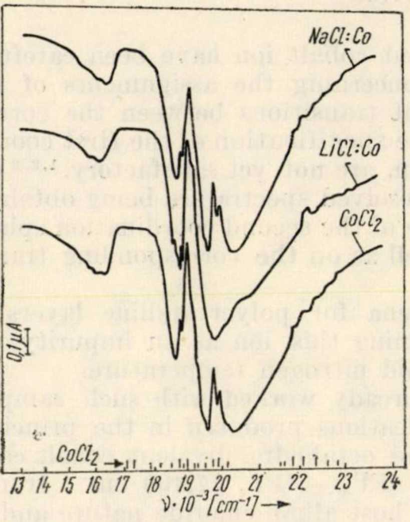


Fig. 1. — Octahedral type complex spectra of bivalent cobalt ion (single beam spectrophotometric curves).

Among the LiCl : Co samples we obtained some are monocrystalline, transparent, pink-coloured, presenting small blue regions on their surface. The monocrystalline regions are of about 1 cm^2, depending on the thermal conditions during solidification time. The $CoCl_2$/LiCl concentration ratio seems also to play an important role here, but these problems are not yet under consideration.

---

[5] Ath. Truţia and M. Musa, *Phys. Stat. Sol.*, **8**, 663 (1965).

[6] J. Ferguson, D. L. Wood and K. Knox, *J. Chem. Phys.*, **39**, 881 (1963).

The spectra of the pink and the blue samples are given in figure 2. While the pink region presents exclusively the groups of the absorption band which are assigned to octahedral complexes, the blue one, besides these groups – this time even deeper –, presents also the absorption bands group assigned to tetrahedral complexes (the principal band 15,500 cm^{-1}) which is also very deep.

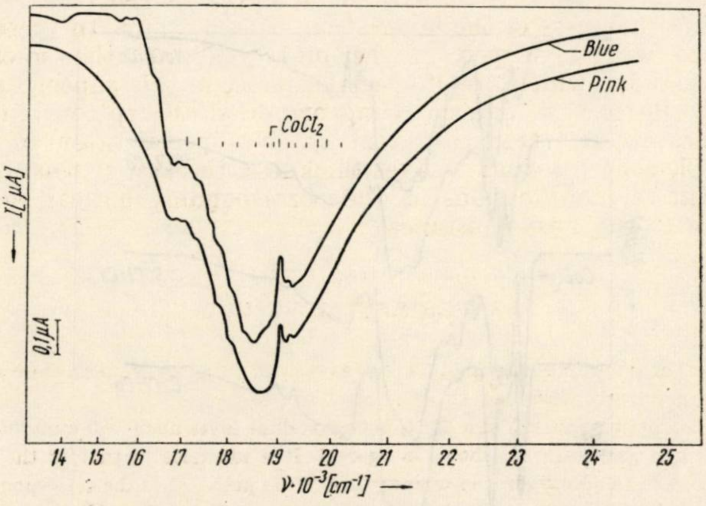


Fig. 2. — Polycrystalline LiCl : Co spectra (single beam spectrophotometric curves).

From the above mentioned, one may conclude that the octahedral complexes are spread in the volume of the pink sample, while the blue one, very probably a double salt, contains complexes of both symmetries. Both sample types do not exhibit in absorption, at this concentration, any of the 22,300 cm^{-1} bands.

The same figure shows that the principal octahedral absorption band, 17,400 cm^{-1} (the $^4F\Gamma_4-{}^4P\Gamma_4$ transition) presents more components for LiCl : Co samples in comparison with those belonging to pure $CoCl_2$, for instance, those situated at 16,750 and 16,900 cm^{-1}.

The corresponding reflexion spectra show the 17,400 cm^{-1} group (very faint) and that situated at 19,000 cm^{-1} (intense) for the pink sample, and the groups 15,500 cm^{-1} (very faint), 17,400 cm^{-1} and 19,000 cm^{-1} (slightly intense) as well as the 22,300 cm^{-1} group (faint) with slightly different structure from that of the $CoCl_2$ samples reminding the particular structure of the polycrystalline, concentrated LiCl : Co for the blue sample.

We mention that the LiCl : Co monocrystals, grown by us from the melt, in argon atmosphere, are transparent, blue coloured and have a predominant octahedral spectrum.

NaCl:Co. The natrium chloride with added $CoCl_2$ presents also two different types of cobalt complexes. The former, the easiest obtainable one, has exactly the same spectrum as that of pure $CoCl_2$ samples (fig. 1). Considering that the introduction of a divalent cobalt ion into the NaCl lattice is nearly impossible (the radius of the Co^{++} and that of the Na^{+} are different) that this introduction would modify the corresponding spectrum (see LiCl : Co) as well as the diffuse apearance of the samples, one may presume that, in this case, the cobalt hloride forms its own lattice in the NaCl, the above mentioned identity of the spectra being hus easily explained.

Melting, followed by a quick cooling of the NaCl : Co samples substantially modifies their initial spectrum (figure 3). Thus the principal tetrahedral band and a series of other peaks towards the violet region of the spectrum appear whose assignement to a certain cobalt complex symmetry is, from some points of view, rather difficult. [2]

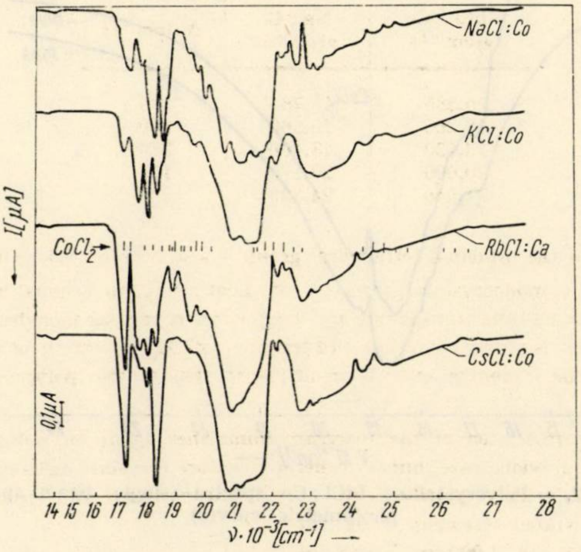


Fig. 3. — Tetrahedral type spectra of bivalent cobalt ion (single beam spectrophotometric curves).

The principal tetrahedral band (as well as all the others) is shifted towards the violet part of the spectrum with about 200 cm^{-1} in comparison with its normal position observed at KCl : Co, NaCl : Co, and Cs_3CoCl_5 monocrystals. [2, 5]

The two types of complexes can be simultaneously obtained in the same cell. They can be easily distinguished : the former is purple, while the latter remains blue, for low temperatures.

KCl : Co. The kalium chloride samples present a normal located spectrum which is similar to that of the blue NaCl : Co ones (figure 3). The general structure of the spectrum shows that in quenched NaCl : Co and KCl : Co the symmetry of the cobalt complexes is the same. Nevertheless, there exist clear differences concerning the fine structure of the spectra, with a better resolution for NaCl : Co, while the relative intensities of the components are modified (for instance the 18,400 cm^{-1} band in quenched NaCl : Co is very intense, and the 17,240 and 17,820 cm^{-1} have considerable modified their intensities in both samples).

Returning to the KCl : Co we remind that the corresponding monocrystals grown from the melt in argon atmosphere show b ue coloured regions presenting a higher absorption coefficient than the rest of the crystal. As earlier stated [3] these regions can have a lattice which is differing from that of the host crystal. They are probably double salts of the type M_3CoX_5.

RbCl : Co. The spectra of RbCl : Co samples are similar to those of KCl : Co, with well resolved bands even better than those of the quenched NaCl : Co ones, especially, the 17,270 cm^{-1} band and the band located at 19,000 cm^{-1} whose structure is reminding that of NaCl : Co (fig. 3), while the peak positions are those of the KCl : Co.

The well resolved spectrum of RbCl : Co has permitted a good estimation of the quenched NaCl : Co sample spectrum shift. The corresponding data for some components are given in table 1.

Table 1

RbCl : Co ν[cm^{-1}]	Na : Cl ν[cm^{-1}]	Δν[cm^{-1}]
15,585	15,765	180
16,260	16,560	300
18,120	18,400	280
20,000	20,170	170
24,040	24,320	280

The displacement of the principal tetrahedral group is also represented in figure 4.

The RbCl : Co monocrystals grown by M. Lébl using an original method, [7] in COCl$_2$ atmosphere, show some blue transparent and homogeneous regions included in the RbCl host crystal which in turn, is nearly colourless and transparent. The spectrum of such a blue region, again assumed to be a double salt, is identical to that of the polycrystalline samples of RbCl : Co.

CsClCo. The resolution of the spectrum diminishes again for polycrystalline samples compared with the previous case, but its general structure remains unchanged. In the case of Cs$_3$CoCl$_5$ monocrystals the resolution is better, but the positions and structure of the bands are the same. As stated elsewhere, [2] all the bands between 17,000 and 21,000 cm^{-1} have the same positions as the octahedral symmetry complexes. At the same time, the other absorption bands located towards the violet part of the spectrum, belonging to CsCl : Co samples, are also at the same place, as groups, on the wave number scale, with the octahedral character complexes bands, the only differences being their fine structure and the intensity of these groups [2] (fig. 3).

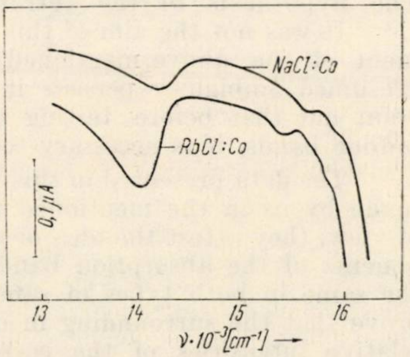


Fig. 4. — The shift of the quenched NaCl : Co principal tetrahedral absorption band (single beam spectrophotometric curves).

The spectra of these last four samples, quenched NaCl : Co, KCl : Co, RbCl : Co and CsCl : Co have predominant tetrahedral character, are similar to each other and therefore similar to octahedral, CoCl$_2$ spectra [2]. The differences lie in the resolving degree and in a modification of the relative intensities of the absorption band components.

The spectral region, between 17,000 and 23,000 cm^{-1} is more sensitive to the change in the host medium. The resolving degree as well as the relative intensities of the components show important modifications in the four samples.

If we are moving the quenched NaCl : Co sample spectrum towards the red by about 200 cm^{-1} no other shift can be detected in the 17,000–23,000 cm^{-1} region which should depend on the nature of the host medium. The bands of these four samples situated in the

---

[7] M. Lébl and J. Trnka, *Z. Physik*, 186, 128 (1965).

$23,000-28,000 \text{ cm}^{-1}$ domain have no important structure differences but they are clearly shifted towards the violet part of the spectrum when passing from CsCl : Co towards quenched NaCl : Co. Thus, the $26,360 \text{ cm}^{-1}$ band in CsCl : Co stepwise moves towards higher energies in RbCl : Co and KCl : Co in order to arrive at $26,580 \text{ cm}^{-1}$ in quenched NaCl : Co i.e. a total shift of about 220 cm^{-1}.

DISCUSSION

In a previous paper [2] we have reported the low temperature spectra resemblance of two different preponderent symmetry (tetrahedral and octahedral) samples of divalent cobalt complexes. In the red part of the spectrum the individual peaks are corresponding very well to each other, the entire spectrum being nearly the same except for the fine structure of the bands in the blue region of the two samples. But supposing that this correspondence is not casual, we concluded that all observed bands of both samples have common origins. At the same time we admitted (in order to facilitate the comparison of the absorption peaks of both samples) that the position of these peaks in the $17,000-21,000 \text{ cm}^{-1}$ domain remains unchanged, while their relative intensities, i.e. the corresponding transition probabilities, could differ according to the nature of the host medium.

We pointed out the positive and negative arguments for an octahedral interpretation of the maxima in the $17,000-21,000 \text{ cm}^{-1}$ domain. The hypothesis of the tetrahedral symmetry was also mentioned.

It was not the aim of this paper to solve the problem of the assignment of the above mentioned bands. We only wanted to verify if the presumed ambiguity persists in other experiences and, in this case, to point out that before testing the four parameters' theory by spin forbidden bands, it is necessary to clarify the nature of these bands.

The data presented in this paper are checking the basical assumption made by us in the mentioned paper and consequently, from this point of view, they attest the idea of the common origins of the discussed components of the absorption bands, belonging to one or more complexes, the same in both types of samples. Thus, the LiCl : Co samples clearly prove that the surrounding medium of the cobalt complex modifies the relative intensities of the corresponding absorption bands maintaining the positions of their components. New bands appear, while others disappear within the same symmetry (leading, sometimes, to an apparent spectral shift of a given group).

The quenched NaCl : Co samples are the only ones which do not observe the rule of conservation of the absorption maxima (which holds true for the principal tetrahedral band too). All components of the principal tetrahedral band have, for instance, the same position (within the limits of experimental errors, about 30 cm^{-1}) in $CoCl_2$ + LiCl-acetone solutions, LiCl : Co, KCl : Co, RbCl : Co and Cs_3CoCl_5 polycrystals. On the other hand, the observed shift in the quenched NaCl : Co spectrum, does not take place in the case of NaCl : Co or KCl : Co monocrystals. [3] Therefore the considered shift of the quenched NaCl : Co spectrum could be explained by the preparation (fast cooling of the melt) and corresponds to a higher crystal field intensity. (We mention that there is no significant difference between the Cs_2CoCl_4[8] and the Cs_3CoCl_5 samples spectra. The corresponding peaks have the same positions in the wave number scale and nearly the same intensity distribution). The 22,300 cm^{-1} group of bands, in the four samples presenting the principal tetrahedral band, is more sensitive to the host medium nature change, concerning the modification in the relative intensities of the components, which probably explains why no shift could be detected.

The violet shift of the absorption bands in the 23,000 – 28,000 cm^{-1} seems to be the most obvious effect of the host medium nature change of the cobalt chloride complexes with tetrahedral character.

CONCLUSIONS

1. The series of polycristalline alkali chloride samples with divalent cobalt have been obtained and the corresponding spectra measured in the 14,000 – 28,000 cm^{-1} region, at low temperature, outlining the conditions of existence for the octahedral and tetrahedral symmetry complexes.

2. Each of the LiCl : Co and NaCl : Co samples show two distinct types of cobalt complexes. That found in the quenched NaCl : Co sample was obtained under non-equilibrium conditions, thus explaining the shift of the corresponding spectrum.

3. The divalent cobalt prefers the octahedral symmetry in the LiCl and in the normal NaCl samples. In the quenched NaCl and the other alkali chloride normal samples the corresponding spectra have a predominant tetrahedral character rendered evident by the presence of the principal tetrahedral absorption band. Towards the violet part of these spectra a series of other absorption bands appear but their intensities are about 100 times weaker. They have similar positions to those of octahedral sample absorption bands. As to our knowledge, the tetrahedral origin of these peaks has not yet been proved and their origin must be carefully investigated.

4. As to the idea of the conservation of the absorption maxima and especially that of the variation of their relative intensity, according to the change in the host medium, expressed in the previous paper, it has been substantiated by our paper. Therefore the intensity differences in the blue spectral region of the generally accepted tetrahedral and generally accepted octahedral cobalt complexes cannot be used with a view to refute the common origins of the considered peaks.

5. A shift towards violet of the same bands depending on the nature of the host medium, has been also noticed.

---

[8] L. I. Katzin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3086 (1954).

crystal field intensity. (We mention that there is no significant difference between the Cs_3CoCl_5 and the Cs_2CoCl_4 samples spectra. The corresponding peaks have the same positions in the wave number scale and nearly the same intensity distribution). The 22,800 cm^{-1} group of bands, in the four samples presenting the principal tetrahedral band, is more sensitive to the host medium nature change, concerning the modification in the relative intensities of the components, which probably explains why no shift could be detected.

The violet shift of the absorption bands in the 25,000 – 28,000 cm^{-1} seems to be the most obvious effect of the host medium nature change of the cobalt chloride complexes with tetrahedral character.

CONCLUSIONS

1. The series of polycrystalline alkali chloride samples with divalent cobalt have been obtained and the corresponding spectra measured in the 11,000 – 33,000 cm^{-1} region, at low temperatures, analysing the conditions of existence for the octahedral and tetrahedral symmetry complexes.

2. Each of the LiCl : Co and NaCl : Co samples show two distinct types of cobalt complexes. That found in the quenched NaCl : Co sample was obtained under non-equilibrium conditions, thus explaining the shift of the corresponding spectrum.

3. The divalent cobalt prefers the octahedral symmetry in the LiCl and in the normal NaCl samples. In the quenched NaCl and the other alkali chloride samples the corresponding spectra have a predominant tetrahedral character (a sharp evidence for the presence of the principal tetrahedral absorption band). Towards the violet part of these spectra a series of other absorption bands appear but their intensities are about 100 times smaller. They have similar positions to those of other cobalt samples absorption bands. As to our knowledge, the identification and origin of these peaks has not yet been proved and their origin must be carefully investigated.

4. As to the idea of the comparison of the absorption spectra and especially that of the variation of their relative intensity, according to the change of the host medium, expressed in the previous paper, it has been substantiated by our paper. Therefore the intensity differences in the blue spectral region of the generally accepted tetrahedral and generally accepted octahedral cobalt complexes cannot be used with a view to refine the common origin of the considered peaks.

5. A shift towards violet of the same bands depending on the nature of the host medium, has been also noticed.

---

[8] L. I. Katzin, J. Am. Chem. Soc., 76, 3089 (1954).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 199–211 (1967)

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DES POTENTIELS NORMAUX D'ÉLECTRODE. I

I. G. MURGULESCU et ELENA CONSTANTINESCU

Université de Bucarest, Laboratoire de Chimie Physique
Bul. Republicii 13

Reçu le 22 octobre 1966

On a établi à l'aide de deux cycles conjugués de transformations, une équation générale qui permet de calculer les potentiels normaux des métaux. Les résultats obtenus correspondent aux données expérimentales.

Le potentiel normal d'électrode représente la force électromotrice d'une cellule galvanique réalisée à l'aide d'une électrode donnée et d'une électrode standard d'hydrogène. La réaction électrochimique qui se produit dans la cellule, lorsque les substances qui réagissent sont à l'état standard, peut être illustrée, par le schéma suivant :

$$\mathrm{Me(s)} + n\mathrm{H^+(aqua)} = \mathrm{Me^{(+)n}(aqua)} + \frac{n}{2}\mathrm{H_2(g,\ 1\ atm)} \qquad (1)$$

$$a_{\mathrm{H}^+} = 1 \qquad a_{\mathrm{Me}^{(+)n}} = 1$$

où Me représente l'élément qui constitue l'électrode.

On a toujours considéré comme un problème important en Electrochimie l'évaluation de manière théorique des potentiels normaux d'électrode. Des essais dans le but de résoudre ce problème ont commencé dès que l'on eût obtenu les données nécessaires pour effectuer les calculs théoriques. Une des premières recherches dans ce sens a été effectuée par Makishima[1] qui a essayé d'établir les valeurs des potentiels normaux ainsi que les potentiels absolus d'électrode, par une voie extrêmement laborieuse.

Le travail de Makishima, de même que les recherches récentes,[2-6] concernant les potentiels normaux et les potentiels absolus d'électrode utilisent de nombreuses constantes physico-chimiques : énergies de sublimation des métaux, d'ionisation des atomes, d'hydratation des ions, des entropies ioniques, constantes chimiques, etc. Il faut souligner que, quoique la résolution de ce problème ait une importance particulière, il est nécessaire de vérifier aussi les constantes et les grandeurs non électrochimiques utilisées dans les calculs théoriques des potentiels électrochimiques. C'est aussi l'un des buts du présent travail.

---

[1] S. Makishima, *Z. Elektrochem.*, **41**, 697 (1935).

[2] W. M. Latimer, K. S. Pitzer et C. M. Slansky, *J. Chem. Phys.*, **7**, 108 (1939).

[3] E. N. Gapon, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **56**, 707 (1947).

[4] E. N. Gapon, *Zhur. fiz. Khim.*, **20**, 1209 (1946).

[5] S. N. Bagchi, *J. Indian Chem. Soc.*, **27**, 195 (1950) ; *Z. Elektrochem.*, **56**, 116 (1952).

[6] K. J. Vetter, « Elektrochemische Kinetik », Springer Verlag, Berlin, 1961.

Pour évaluer les potentiels normaux d'électrode des systèmes Me, $\mathrm{Me}^{(+)n}$ nous avons appliqué les suivants groupes conjugués de transformations :

$$\begin{tikzcd}
\mathrm{Me(s)} \arrow[rr] \arrow[d, leftrightarrow] & & \mathrm{Me(g)} \arrow[d] & n\mathrm{H(g)} \arrow[r] & \frac{n}{2}\mathrm{H}_2 \arrow[d, leftrightarrow] \\
\mathrm{Me}^{(+)n}, \text{aqua}, \; a_{\mathrm{Me}^{(+)n}} = 1 & & \mathrm{Me}^{(+)n}(\mathrm{g}) + ne + n\mathrm{H}^+ \arrow[ur] \arrow[dl] & & n\mathrm{H}^+, \text{aqua}, \; a_{\mathrm{H}^+} = 1 \arrow[dl] \\
& \mathrm{Me}^{(+)n}\text{aqua} \arrow[ul] & & n\mathrm{H}^+\text{aqua} \arrow[ul] &
\end{tikzcd}$$

$$1.\ \mathrm{Me(s)} \rightarrow \mathrm{Me(g)} \qquad \Delta F_1 = -RT \ln \frac{a_{\mathrm{Me(g)}}}{a_{\mathrm{Me(s)}}}$$

$$2.\ \mathrm{Me(g)} \rightarrow \mathrm{Me}^{(+)n}(\mathrm{g}) + ne \qquad \Delta F_2 = \mathfrak{F}(I_1 + I_2 + \ldots I_n) = \mathfrak{F} \sum_1^n I_i$$

$$3.\ \mathrm{Me}^{(+)n}(\mathrm{g}) \rightarrow \mathrm{Me}^{(+)n}(\text{aqua}) \qquad \Delta F_3 = \Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}}$$

$$4.\ \mathrm{Me}^{(+)n}(\text{aqua}) \rightarrow \mathrm{Me}^{(+)n}\text{aqua}, a_{\mathrm{Me}^{(+)n}} = 1 \qquad \Delta F_4 = -\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}}$$

$$5.\ n\mathrm{H}^+, \text{aqua}, a_{\mathrm{H}^+} = 1 \rightarrow n\mathrm{H}^+, \text{aqua} \qquad \Delta F_5 = n\,\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{H}^+}$$

$$6.\ n\mathrm{H}^+, \text{aqua} \rightarrow n\mathrm{H}^+(\mathrm{g}) \qquad \Delta F_6 = -n\,\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{H}^+}$$

$$7.\ n\mathrm{H}^+(\mathrm{g}) + ne \rightarrow n\mathrm{H(g)} \qquad \Delta F_7 = -n\mathfrak{F} I_{\mathrm{H}}$$

$$8.\ n\mathrm{H(g)} \rightarrow \frac{n}{2}\mathrm{H}_2(\mathrm{g}) \qquad \Delta F_8 = -\frac{n}{2} D_{\mathrm{H}_2}$$

$$\mathrm{Me(s)} + n\mathrm{H}^+, \text{aqua}, a_{\mathrm{H}^+} = 1 \rightarrow \mathrm{Me}^{(+)n}, \text{aqua}, a_{\mathrm{Me}^{(+)n}} = 1 + \frac{n}{2}\mathrm{H}_2(\mathrm{g});$$

$$\Delta F^0 = \sum_1^8 \Delta F_i$$

Les processus représentés ont lieu comme il suit :

1. Un atome gramme de métal est vaporisé d'une manière isotherme sous sa propre tension de vapeurs, ΔF_1 représentant l'énergie libre correspondante.

2. Les vapeurs ainsi obtenus sont ionisés à vide. L'énergie libre nécessaire ΔF_2 se déduit du potentiel d'ionisation du métal, I_i ; $\mathfrak{F}$ représente le nombre de Faraday.

3. Les ions gazeux passent en solution en se solvatant, ΔF_3 représente l'énergie libre de solvatation.

4. Les ions solvatés passent dans une solution ayant une activité égale à l'unité. L'énergie libre de ce processus est égale au signe près, à l'énergie de dilution. On admet que des processus similaires (5—8) ont lieu en même temps à l'électrode d'hydrogène. ΔF_5 représente l'énergie libre de dilution de l'ion solvaté d'hydrogène et ΔF_6 est égale et de signe contraire à l'énergie libre de solvatation de l'ion gazeux ; D_{H_2} est l'énergie de dissociation de l'hydrogène. A l'aide du potentiel d'ionisation de l'ion gazeux d'hydrogène on calcule l'énergie d'ionisation ΔF_7. L'énergie libre du dernier processus ΔF_8 est donnée par l'énergie de dissociation D_{H_2} de la molécule d'hydrogène. En additionnant les processus (1—8) on obtient l'équation (1). La somme des énergies libres de ces processus correspond à l'énergie libre ΔF^0 de la réaction électrochimique représentée par l'équation (1) :

$$\begin{aligned}\Delta F^0 = & -RT \ln \frac{a_{\mathrm{Me(g)}}}{a_{\mathrm{Me(s)}}} - \frac{n}{2} D_{\mathrm{H}_2} + \mathfrak{F}\left(\sum_1^n I_i - nI_{\mathrm{H}}\right) + \\ & + (\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}} - n\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{H}^+}) - (\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}} - n\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{H}^+}).\end{aligned} \tag{2}$$

Dans ce qui suit nous allons utiliser cette relation pour évaluer les potentiels normaux d'électrode.

Tout d'abord on peut poser : $a_{\mathrm{Me(g)}} \approx p_{\mathrm{Me(g)}}$; $a_{\mathrm{Me(s)}} = 1$

Par conséquent :

$$\begin{aligned}\Delta F^0 = & -RT \ln p_{\mathrm{Me(g)}} - \frac{n}{2} D_{\mathrm{H}_2} + \mathfrak{F}\left(\sum_1^n I_i - nI_{\mathrm{H}}\right) + \\ & + (\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}} - n\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{H}^+}) - (\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}} - n\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{H}^+}).\end{aligned} \tag{3}$$

Des grandeurs qui figurent dans l'équation (3) on trouve dans les tableaux physico-chimiques seulement les énergies d'ionisation ; les valeurs des autres grandeurs peuvent être calculées à l'aide d'autres données expérimentales ou théoriques. Ainsi, les tensions de vapeurs p des métaux, peuvent être exprimées en fonction des chaleurs de sublimation λ en intégrant l'équation de Clapeyron :

$$\frac{\partial \ln p}{\partial T} = \frac{\lambda}{RT^2}. \tag{4}$$

La chaleur de sublimation étant donnée par la formule de Kirckhoff :

$$\lambda = \lambda^0 + \int_0^T [Cp(\mathrm{g}) - Cp(\mathrm{s})]\,\mathrm{d}T \tag{5}$$

il en résulte :

$$\ln p = -\frac{\lambda^0}{RT} + \frac{5}{2} \ln T - \int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2} \int_0^T Cp(\mathrm{s})\,\mathrm{d}T + i_{\mathrm{Me}} \tag{6}$$

$i_{\mathrm{Me(g)}}$ représentant la constante chimique de la vapeur du métal et λ^0 la chaleur de sublimation à 0°K. On considère que les vapeurs métalliques se comportent comme un gaz parfaitement mono-atomique, ce qui nous permet de considérer leur capacité calorique C_p (g) égale à 5/2 cal mole^{-1} gr^{-1}.

En vue d'évaluer le second terme de l'équation (3) les mêmes relations thermodynamiques fondamentales nous conduisent à l'expression :

$$D_{\mathrm{H_2}} = D^0_{\mathrm{H_2}} - 5RT\ln T + T\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int_0^T Cp_{\mathrm{H_2(g)}}\,\mathrm{d}T - RT(2i_{\mathrm{H}} - i_{\mathrm{H_2}}) \qquad (7)$$

$D^0_{\mathrm{H_2}}$ de même que les autres grandeurs ont les significations habituelles. En introduisant (6) et (7) dans l'équation fondamentale (3) et en groupant les termes d'une manière convenable, on obtient :

$$\Delta F^0 = \left(\lambda^0 - \frac{n}{2}D^0_{\mathrm{H_2}}\right) + \frac{5}{2}(n-1)\,RT\ln T +$$

$$+RT\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T\left[Cp_{\mathrm{Me(s)}} - \frac{n}{2}Cp_{\mathrm{H_2(g)}}\right]\mathrm{d}T - RT\left[i_{\mathrm{Me(g)}} + n\left(\frac{i_{\mathrm{H_2}}}{2} - i_{\mathrm{H}}\right)\right] + \qquad (8)$$

$$+\mathfrak{F}\left(\sum_1^n I_i - nI_{\mathrm{H}}\right) + \left(\Delta F^{\mathrm{Me}^{(+)n}}_{\mathrm{Hydr}} - n\Delta F^{\mathrm{H}^+}_{\mathrm{Hydr}}\right) - \left(\Delta F^{\mathrm{Me}^{(+)n}}_{\mathrm{Dil}} - n\Delta F^{\mathrm{H}^+}_{\mathrm{Dil}}\right).$$

Mais $\Delta F^0 = -nE^0\mathfrak{F}$. D'après la convention européenne il en résulte :

$$E^0 = E^0_{\mathrm{H_2,H^+}} - E^0_{\mathrm{Me,Me}^{(+)n}}$$

$$E^0_{\mathrm{Me,Me}^{(+)n}} = \frac{\lambda^0 - \frac{n}{2}D^0_{\mathrm{H_2}}}{n\mathfrak{F}} + \frac{\frac{5}{2}(n-1)\,RT\ln T}{n\mathfrak{F}} +$$

$$+\frac{RT}{n\mathfrak{F}}\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T\left[Cp_{\mathrm{Me(s)}} - \frac{n}{2}Cp_{\mathrm{H_2(g)}}\right]\mathrm{d}T + \frac{RT}{n\mathfrak{F}}\left[-i_{\mathrm{Me(g)}} + n\left(i_{\mathrm{H}} - \frac{i_{\mathrm{H_2}}}{2}\right)\right] + \qquad (9)$$

$$+\frac{\sum_1^n I_i - nI_{\mathrm{H}}}{n} + \frac{\Delta F^{\mathrm{Me}^{(+)n}}_{\mathrm{Hydr}} - n\Delta F^{\mathrm{H}^+}_{\mathrm{Hydr}}}{n\mathfrak{F}} - \frac{\Delta F^{\mathrm{Me}^{(+)n}}_{\mathrm{Dil}} - n\Delta F^{\mathrm{H}^+}_{\mathrm{Dil}}}{n\mathfrak{F}}.$$

Pour effectuer le calcul on introduit la valeur des constantes R, $\mathfrak{F}$ et celles caractéristiques de l'hydrogène (de sorte que E° résulte en volts), la température absolue T étant égale à la température standard de 298,1°K :

$$\left(E^0_{\mathrm{Me,\,Me}^{(+)n}}\right)^{\mathrm{volts}} = \left(\frac{\sum_1^n I_i}{n} - 13{,}59\right)^{\mathrm{volts}} +$$

$$0{,}04337\left[\left(\frac{\lambda^0}{n} - 55{,}62\right)^{\mathrm{K\,cal}} + \left(\frac{\Delta F^{\mathrm{Me}^{(+)n}}_{\mathrm{Hydr}}}{n} - \Delta F^{\mathrm{H}^+}_{\mathrm{Hydr}}\right)^{\mathrm{kcal}}\right] +$$

$$+ 0{,}02567\left[\frac{5}{2}\left(1-\frac{1}{n}\right)\ln T - \frac{i_{\mathrm{Me(g)}}}{n} + 10{,}87 - \frac{5{,}26}{2} - 9{,}915 +\right.$$

$$\left. + \frac{1}{n}\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T Cp_{\mathrm{Me\,(s)}}\,\mathrm{d}T\right] - 0{,}04337\left(\frac{\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}}}{n} - \Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{H}^+}\right)^{\mathrm{kcal}} \qquad (10)$$

L'équation établie, comprend outre la température absolue T et les constantes R et $\mathfrak{F}$, plusieurs grandeurs physico-chimiques que nous allons tout d'abord soumettre à une discussion sommaire.

La tension d'ionisation I, ne dépend que de la structure électronique de l'atome singulier qui constitue l'électrode ; λ^0, $D^0_{\mathrm{H}_2}$ et Cp dépendent aussi de son état d'agrégation. Les propriétés du solvant interviennent seulement dans les valeurs des énergies d'hydratation et de dilution. Toutes ces grandeurs peuvent être évaluées par expérience ou par voie théorique.

Nous avons calculé les potentiels normaux d'électrode en utilisant les données récentes. Les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau 1. La colonne (2) contient les valeurs des potentiels d'ionisation[7, 9, 10] et la colonne (3) les chaleurs molaires de sublimation. Pour calculer les constantes chimiques des éléments mono-atomiques à l'état gazeux, nous avons utilisé l'équation statistique suivante :

$$i = \ln g\frac{(2\pi m)^{3/2}k^{5/2}}{h^3}. \qquad (11)$$

Comme $\frac{M}{N} = m$, il résulte :

$$i = \ln\left(\frac{2\pi}{N}\right)^{3/2}\cdot\frac{k^{5/2}}{h^3} + \frac{3}{2}\ln M + \ln g,$$

où, à l'exception des constantes universelles N, k et h interviennent seulement deux constantes individuelles : M, la masse moléculaire et g le poids quantique. Ce dernier résulte des mesures spectroscopiques, selon la relation :

$$g = 2j + 1$$

où j représente le nombre quantique interne. On obtient la valeur de j à l'aide du terme spectral fondamental. Les constantes chimiques ainsi calculées sont inscrites dans le tableau 2.

Nous avons calculé les capacités caloriques à l'aide des fréquences de vibrations obtenues par voie spectroscopique.[11] La fréquence ν nous a permis de calculer la température caractéristique θ :

$$\theta = \frac{h\nu}{k}.$$

---

[7] LANDOLT-BÖRNSTEIN, « Zahlenwerte und Funktionen » 1re partie, Springer Verlag, 1950, p. 211.

[8] Termodinamicheskie svoistva individualnykh veshchestvo M. Izd. AN S.S.S.R., 1962.

[9] O. KLEIN et E. LANGE, *Z. Elektrochem.*, **43**, 570 (1937).

[10] O. KLEIN et E. LANGE, *Z. Elektrochem.*, **44**, 562 (1938).

[11] E. A. MOELWYIN-HUGHES, « Physical Chemistry », Pergamon Press, Londres, 1961

Tableau

$$E^{0}_{\mathrm{Me,\ Me}^{(+)n}} = \frac{\lambda^{0}_{\mathrm{Me}} - \frac{n}{2} D^{0}_{\mathrm{H_2}}}{n\mathfrak{F}} + \frac{5/2(n-1)RT\ln T}{n\mathfrak{F}} + \frac{RT}{n\mathfrak{F}}\left[\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T \left(Cp_{\mathrm{Me}(s)} - \right.\right.$$

$$+ \frac{\Delta F^{\mathrm{Me}^{+(n)}}_{\mathrm{Hydr}} - n\Delta F^{\mathrm{H}^+}_{\mathrm{Hydr}}}{n\mathfrak{F}} -$$

Métaux	$\sum_1^n I_i$ volts	λ° kcal/mole	$-\Delta F^{\mathrm{Me}^{+(n)}}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T Cp_{\mathrm{Me}(s)}\,\mathrm{d}T$	$i_{\mathrm{Me}(g)}$	E^0_{Me}, I. G. Murgulescu, E. Constantinescu
1	2	3	4	5	6	7
Li, Li$^+$	5,40[7]	38,05[8]	123	1,01[1]	13,77	−3,001
Na, Na$^+$	5,14[7]	25,97[8]	98,15	3,28	15,56	−2,694
K, K$^+$	4,34[7]	21,59[8]	81,57	4,69	16,36	−2,950
Rb, Rb$^+$	4,17[7]	19,91[8]	74,86	5,04[1]	17,53	−2,923
Cs, Cs$^+$	3,89[7]	19,05[8]	68,40	7,26	18,20	−2,919
Ag, Ag$^+$	7,54[9−10]	67[11]	112,50	2,82	17,88	+0,793
Tl, Tl$^+$	6,12[7]	44,2[11]	86	7,34[1]	18,84	−0,374
Cu, Cu^{++}	27,89[9−10]	81,6[11]	505	2,05	17,09	+0,366
Be, Be^{++}	27,52[7]	77,5[8]	588,12	0,35	13,47	−1,685
Mg, Mg^{++}	22,56[9−10]	34,8[11]	462,5	2,13	14,96	−2,364
Ca, Ca^{++}	18,01[7]	47,4[11]	393,1	2,65	15,70	−2,863
Sr, Sr^{++}	16,69[7]	37,6[11]	353,14	3,33	16,88	−2,875
Ba, Ba^{++}	15,21[7]	49,1[11]	334	4,31	17,55	−2,948
Zn, Zn^{++}	27,24[9−10]	31,4[11]	491	2,56	16,44	−0,729
Cd, Cd^{++}	25,89[7]	27,03[11]	439	3,35	17,25	−0,371
Fe, Fe^{++}	24,33[7]	95[11]	470,48	1,36	18,40	−0,401
Co, Co^{++}	25,24[7]	86[11]	478,60	1,57	18,59	−0,317
Ni, Ni^{++}	25,83[7]	85[11]	489,30	1,62	18,47	−0,273

	I volts	$D^0_{\mathrm{H_2}}$ kcal/mole	$D^0_{\mathrm{H_2}}$ moyen kcal/mole	$\Delta F^{\mathrm{H}^+}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole
H	13,59[7]	103,257[8]	103,24	258[2]
		103,24[12]		274[14]
		103,22[13]		263[15]
				269[16]
				260[17]

1

$$\frac{n}{2}\, Cp_{\mathrm{H_2(g)}}\Big)\mathrm{d}T\Big] + \frac{RT}{n\mathfrak{F}}\left[-\, i_{\mathrm{Me}(g)} + n\left(i_{\mathrm{H}} - \frac{i_{\mathrm{H_2}}}{2}\right)\right] + \frac{\sum_{1}^{n} I_{\mathrm{i}} - nI_{\mathrm{H}}}{n} +$$

$$\frac{\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}} - n\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{H}^{+}}}{n\mathfrak{F}}$$

$_{\mathrm{Me}^{(+)n}}$ (volts) *exp*	Δ(mV) *calc.-exp.* (7−8)	$E^{0}_{\mathrm{Me,Me}^{(+)n}}$ (volts) avec la correction de dilution I. G. Murgulescu, E. Constantinescu	Δ(mV) *calc.-exp.* (10−8)	$E^{0}_{\mathrm{Me,\,Me}^{(+)n}}$ M^{1}(volts)	Δ(mV) *calc.*−*exp.* (12−8)
8	9	10	11	12	13
−3,01	+ 9	−3,004	+ 6	−2,952	+58
−2,713	+19	−2,713	0	−2,713	0
−2,925	−25	−2,969	−44	−2,897	+28
−2,925	+ 2	−2,941	−16	−2,987	+38
−2,923	+ 4	−2,951	−28	−2,922	1
+0,799	− 6	—	—	+0,750	−49
−0,336	−38	—	—	−0,378	−42
+0,340	+26	—	—	+0,357	+17
−1,700	+15	—	—	−1,734	−34
−2,37	+ 6	−2,357	+13	−2,512	−142
−2,87	+ 7	−2,861	+ 9	−2,835	+35
−2,89	+15	—	—	−2,869	+21
−2,92	−28	−2,952	−32	−2,917	+ 3
−0,763	+34	—	—	−0,721	+42
−0,402	+31	—	—	−0,420	−18
−0,440	+39	—	—	−0,438	+ 2
−0,283	−34	—	—	−0,313	−30
−0,236	−37	−0,265	−29	−0,330	−94

$\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{H}^{+}}$ moyen kcal/mole	$\frac{1}{2}\int_{0}^{T}\frac{\mathrm{d}T}{RT^{2}}\int_{0}^{T} Cp\,\mathrm{d}T$	i_{H}	$i_{\mathrm{H_2}}$
264,8	9,915	10,87	5,26

Tableau 2

Constantes chimiques des éléments mono-atomiques (ues C.G.S.)

Élément	M	Terme spectral fondamental	g	i	Élément	M	Terme spectral fondamental	g	i
H	1,008	$^2S_{1/2}$	2	10,87	Mg	24,32	$^1S_0$	1	14,96
Li	6,94	$^2S_{1/2}$	2	13,77	Ca	40,08	$^1S_0$	1	15,70
Na	22,997	$^2S_{1/2}$	2	15,56	Sr	87,63	$^1S_0$	1	16,88
K	39,096	$^2S_{1/2}$	2	16,36	Ba	137,36	$^1S_0$	1	17,55
Rb	85,48	$^2S_{1/2}$	2	17,53	Zn	65,38	$^1S_0$	1	16,44
Cs	132,91	$^2S_{1/2}$	2	18,20	Cd	112,41	$^1S_0$	1	17,25
Ag	107,88	$^2S_{1/2}$	2	17,88	Fe	55,85	$^5D_4$	9	18,40
Tl	204,39	$^2P_{1/2}$	2	18,84	Co	58,94	$^4F_{9/2}$	10	18,59
Cu	63,54	$^2S_{1/2}$	2	17,09	Ni	58,69	$^3F_4$	9	18,47
Be	9,013	$^1S_0$	1	13,47					

Tableau 3

Élément	$\nu.10^{-12}$ s^{-1}	θ°K	$\frac{\theta}{T}$	$\int_0^T \frac{dT}{RT^2}\int_0^T C_v dT$	Élément	$\nu.10^{-12}$ s^{-1}	θ°K	$\frac{\theta}{T}$	$\int_0^T \frac{dT}{RT^2}\int_0^T C_v dT$
Na	3,60	172	0,58	3,28	Sr	3,56	170	0,57	3,33
K	2,09	100	0,335	4,69	Ba	2,41	115	0,39	4,31
Cs	0,88	42	0,14	7,26	Zn	4,92	235	0,79	2,56
Cu	6,55	313	1,05	2,05	Cd	3,52	168	0,56	3,35
Ag	4,48	214	0,72	2,82	Fe	9,07	433	1,45	1,36
Be	20,94	1000	3,35	0,35	Co	8,06	385	1,29	1,57
Mg	6,07	290	0,97	2,13	Ni	7,85	375	1,26	1,62
Ca	4,77	228	0,76	2,65					

Avec ces valeurs, nous avons évalué à l'aide des fonctions d'Einstein les intégrales :

$$\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int_0^T C_v\,\mathrm{d}T \quad \text{et} \quad \int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T C_v\,\mathrm{d}T.$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.
Pour obtenir les intégrales qui contiennent Cp nous avons utilisé l'équation :

$$Cp = (Cp - C_v) + C_v$$

et l'équation thermodynamique de Lewis :

$$Cp - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{\beta} \tag{12}$$

où α est le coefficient de dilatation thermique, β le coefficient de compressibilité et V le volume molaire. Les différences $Cp - C_v$ sont, généralement petites et diminuent encore en introduisant dans l'expression du potentiel, le produit des intégrales par le coefficient numérique 0,02567.

Dans le cas d'hydrogène moléculaire, nous avons évalué l'intégrale :

$$\frac{1}{2}\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T Cp_{\mathrm{H_2(g)}}\cdot\mathrm{d}T$$

en prenant pour C_p une relation empirique[18] de forme générale :

$$Cp = a + bT + \frac{c'}{T^2}. \tag{13}$$

On trouve :

$$Cp_{\mathrm{H_2\,(298^\circ)}} = 6{,}892 \quad \text{et} \quad \frac{1}{2}\int_0^{298} \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^{298} Cp_{\mathrm{H_2(g)}}\cdot\mathrm{d}T = 9{,}915.$$

Les grandes différences qui existent entre les valeurs connues des énergies d'hydratation, des ions individuels $\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{Me}(+)n}$, surtout pour les métaux alcalins, nous ont déterminés de recourir à leurs valeurs moyennes, comme on peut le voir sur le tableau 4.
Les autres éléments — ne disposant pas toujours des valeurs des énergies libres d'hydratation — ont été calculés au moyen de la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta F_{\mathrm{Hydr}} = \Delta \mathrm{H}_{\mathrm{Hydr}} - T\Delta S_{\mathrm{Hydr}} \tag{14}$$

---

[12] T. Cottrell, Prochinost khimicheskikh sveazei — Izd. in. lit., Moscou, 1956.

[13] A. G. Gaydon, « Dissociation energies and spectra of diatomic molecules », sec. ed., Londres, Chapman and Hall L.T.D., 1953.

[14] T. Webb, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 2589 (1926).

[15] H. Strehlow, *Z. Elektrochem.*, **56**, 119 (1952).

[16] K. Fajans, *Naturwiss.*, **9**, 729 (1921).

[17] E. J. W. Verwey, *Rec. Trav. chim.*, **61**, 127 (1942).

[18] M. H. Karapetiantz, « Termodinamică chimică », Ed. tehnică, Bucarest, 1956.

Tableau 4

Énergies libres d'hydratation des ions individuels alcalins $\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{Me}(+n)}$ Kcal/mole

Ion	Latimer[2]	Webb [14]	Strehlow[15]	Passoth [19]	Randles[20]	Eley et Evans [21]	E. Lange [9–10]	Valeurs moyennes
0	1	2	3	4	5	6	7	8
Li+	–115	–	–	–131	–122	–123	–124	–123
Na+	– 90	–101	–91	–103	– 98	–108	– 96	–98,14
K+	– 73	– 84	–75	– 85	– 81	– 85	– 88	–81,57
Rb+	– 67	– 79	–70	– 80	– 76	– 75	– 77	–74,86
Cs+	– 61	– 74	–65	– 74	– 68	–	–	–68,40

à l'aide des chaleurs et des entropies d'hydratation. [22] Ces dernières ont été calculées à l'aide de la relation

$$\Delta S_{\mathrm{Hydr}} = S_{i0(\mathrm{m})} - S_{i\,(\mathrm{g})} \tag{15}$$

où $S_{i0\,(\mathrm{m})}$ est l'entropie standard partielle molaire d'un ion en solution aqueuse. L'entropie absolue d'un ion mono-atomique à l'état gazeux $S_{i(\mathrm{g})}$ à 298°K est calculée à l'aide de l'équation Sackur-Tetrode :

$$S_{i(\mathrm{g})} = 26{,}0 + 6{,}86 \log M, \tag{16}$$

M étant le poids moléculaire de l'ion.

Toutes les valeurs nécessaires se trouvent dans le tableau 5.

Pour calculer le dernier terme de l'équation (9) nous avons utilisé la différence entre la chaleur de dilution du chlorure du métal respectif et la chaleur de dilution de l'acide chlorhydrique : $\dfrac{\Delta H_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{MeCl}} - \Delta H_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{HCl}}}{n\,\mathfrak{F}}$.

Les chaleurs de dilution pour HCl, LiCl, NaCl et KCl ont été calculées en connaissant le contenu calorique molaire apparent relatif : Φ_L [25] qui satisfait à la relation :

$$\Phi_L = -\Delta \mathrm{H}_{\mathrm{Dil}}$$

Φ_L est ainsi égal et de signe contraire à la chaleur de dilution. Pour les autres chlorures n'ayant pas les valeurs de Φ_L nous avons évalué

---

[19] G. Passoth, *Z. phys. Chem.*, **203**, 275 (1954).

[20] E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1573 (1956).

[21] D. D. Eley et M. G. Evans, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1093 (1938).

[22] G. Kortüm, « Lehrbuch der Elektrochemie », Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim Bergstr., 1957.

[23] J. D. Bernal et R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933).

[24] R. W. Gurney, « Ions in solutions », Cambridge, 1936.

[25] H. S. Harned et B. Owen, « The physical chemistry of electrolytic solution », Sec. ed., New York, 1950.

Tableau 5

Élément	$-\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}}$ (kcal/mole)		$-\Delta \mathrm{H}_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}}$ (kcal/mole)		$\Delta S_{i\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}}$	$S_{i0(m)}$	$S_i\,(g)$
	moyen	ind.	moyen	ind.	(cal/g. mole)*		
	1	2	3	4	5	6	7
Ag, Ag+	112,5	117[9,15] 108[17]					
Tl, Tl+	86	81[14] 91[9,15]					
Cu, Cu++	505[21]						
Be, Be++	588,12		600[23]		−39,85	2,7**	32,55
Mg, Mg++	462,5	479[21] 446	469[1]		−77,1	−31,6±3	35,5
Ca, Ca++	393,1	412[21] 374,21	392[1]		−59,7	−12,7±0,6	37,0
Sr, Sr++	353,14		370[23]		−56,6	− 7,3±1,5	39,3
Ba, Ba++	334[21]						
Zn, Zn++	491[9,15]						
Cd, Cd++	439[9,15]						
Fe, Fe++	470,48		492,5	485[21] 500[24]	−73,9	−25,9±1	38
Co, Co++	478,60		504	488[21] 520[24]	−85,25	−37,1***	38,15
Ni, Ni++	489,30		515[24]		−86,23	−38,1***	38,13

* Calculé d'après G. Kortüm, « Lehrbuch der Elektrochemie », 1957.

** Calculé d'après la méthode Kapustinski.

*** « Selected Values of chemical thermodynamic properties », Ire partie, Tables (NBS), 1961.

les chaleurs de dilution à l'aide des chaleurs de formation standard des éléments d'après la relation :

$$\Delta \mathrm{H}_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{MeCl}} = \Delta \mathrm{H}_{\mathrm{MeCl}\,(\infty \mathrm{H_2O})}^{\mathrm{f}0} - \Delta \mathrm{H}_{\mathrm{MeCl}\,(55,51\,\mathrm{H_2O})}^{\mathrm{f}0}\,. \tag{17}$$

Les valeurs $\Delta \mathrm{H}_{\mathrm{MeCl}\,(55,51\,\mathrm{H_2O})}^{\mathrm{f}0}$ ont été obtenues par interpolation. Les données sont inscrites dans le tableau 7.

Mentionnons que le dernier terme de l'équation (9) représente la différence des énergies libres de dilution et non pas des chaleurs de dilution. Comme il n'existe aucune valeur pour les entropies de dilution nous avons utilisé l'approximation :

$$\Delta F_{\mathrm{Dil}} \approx \Delta H_{\mathrm{Dil}}\,.$$

Tableau 6

Chaleurs de dilution

$MeCl_2$	ΔH_{D}^{MeCl} cal/mole	ΔH_{Dil}^{HCl} cal/mole	$\frac{\Delta H_{Dil}^{MeCl} - n\Delta H_{Dil}^{HCl}}{n\mathfrak{F}}$ volts	$MeCl_2$	$\Delta H_{Dil}^{MeCl_2}$ cal/mole	ΔH_{Dil}^{HCl} cal/mole	$\frac{\Delta H_{Dil}^{MeC}{}_2 - n\Delta H_{Dil}^{HCl}}{n\mathfrak{F}}$ volts
—	—	−414				−414	
LiCl	− 334		−0,003	$MgCl_2$	−1270		+0,007
NaCl	+ 23		−0,019	$CaCl_2$	− 940		+0,002
KCl	+ 26		−0,019	$BaCl_2$	− 630		−0,004
RbCl	0		−0,018	$NiCl_2$	−1220		+0,008
CsCl	+ 330		−0,032				

Tableau 7

Chaleurs de formation* (kcal/mole)

Sels	ΔH^{f0} (∞H_2O)	ΔH^{f0} ($50\ H_2O$)	ΔH^{f0} ($75\ H_2O$)	ΔH^{f0} ($100\ H_2O$)
CsCl	− 99,2	− 99,55	− 99,46	—
RbCl	− 98,9	—	—	− 98,90
$MgCl_2$	− 190,46	− 189,14	− 189,37	—
$CaCl_2$	− 209,82	− 208,86	—	− 209,055
$BaCl_2$	− 208,72	− 208,085	− 208,097	—
$NiCl_2$	− 95,13**	− 93,88	—	− 94,20

* « Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties », Ire partie, Tables (NBS) Circular 500, 1961

** Valeur de $\Delta H^{f\circ}$ ($10\,000\ H_2O$).

L'approximation est acceptable en considérant que les valeurs des chaleurs de dilution sont petites et que dans l'équation du potentiel ce terme intervient plutôt comme un terme correctif.

Dans la colonne 7 du tableau 1 sont données les valeurs des potentiels normaux d'électrode calculées dans le travail. Dans la colonne 12 celles calculées par Makishima ; la colonne 8 contient les valeurs expérimentales et la colonne 9 les différences, en mV entre nos résultats et les données expérimentales.

La concordance est satisfaisante. Des résultats plus exacts ne peuvent être obtenus tant que la précision des données calorimétriques, relatives aux chaleurs de solvatation, reste entre les limites actuelles. Nous mentionnons qu'une erreur de ± 1 Kcal dans la détermination des chaleurs de dissolution représente approximativement ± 40 mV.

Nous ajoutons de même que les activités des ions H^+ et $Me^{(+)n}$ des cycles de transformation, considérés en vue d'élaborer la formule de calcul du potentiel normal d'électrode, ne peuvent être déterminées par voie thermodynamique, de sorte que la correction apportée par le dernier terme de l'équation (9) est tout à fait incertaine. Tout de même les potentiels normaux évalués au-dessus des données non électrochimiques dépassent à peine les incertitudes des résultats obtenus des mesures expérimentales directes (22).

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

mentionnons qu'une erreur de ± [illegible] Kcal dans la détermination des chaleurs de dissolution représente approximativement ± 10 mV.

Nous ajoutons de même que les activités des ions H+ et Mn++ des cycles de transformation, considérés en vue d'éliminer la formule de calcul du potentiel normal d'électrode, ne pouvant être déterminées par voie thermodynamique, de sorte que la correction apportée par le dernier terme de l'équation (9) est tout à fait incertaine. [illegible] de même les quantités normales estimées au-dessus des données non-électrochimiques dépassent à peine les incertitudes des résultats obtenus des mesures expérimentales directes (22).

[illegible]

REVUES PUBLIÉES PAR LES ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

- STUDII ŞI CERCETĂRI DE CHIMIE
- REVUE ROUMAINE DE CHIMIE
- STUDII ŞI CERCETĂRI DE BIOCHIMIE
- REVUE ROUMAINE DE BIOCHIMIE

La REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** – Tirana ■ R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** GmbH Leninstrasse 16–701 Leipzig ■ R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner,** POB 68 – 34 Munich ; **W. E. Saarbach,** POB 1510–6, Cologne ■ AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Selzgries 16 – Vienne XX ■ BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean – Bruxelles ■ R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan – Sofia ■ R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 – Pékin ■ R. P. D. COREENNE, **Chulphanmul** – Pyong-Yang ■ CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48 San Pedro – La Havane ■ ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 – Barcelone ■ ETATS-UNIS D'AMÉRIQUE, **Fam Book Service,** 69 Fifth Avenue Suite 8 F – New York 10003, N.Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave., St. Louis, Missouri 63105 ■ FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 – Helsinki ■ FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur – Paris 2 ■ GRANDE BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough, Northants ■ HONGRIE, **Kultura,** POB 149 – Budapest 62 ■ ISRAËL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street – Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street – Tel-Aviv ■ ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 – Rome ■ JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku – Tokyo ■ R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ■ NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 – Oslo ■ PAYS-BAS, **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 – Amsterdam ■ POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 – Varsovie ■ PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade – Lisbonne ■ SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgatan 2 – Stockholm 16 ■ SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 – Zurich ■ TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 – Prague I ■ U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou – G-200 ■ R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 – Hanoï ■ R. S. F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 – Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica – Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 – Belgrade.

En Roumanie, vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

Une livraison prompte vous sera assurée.

NOUS VOUS PRIONS DE RENOUVELER VOTRE ABONNEMENT POUR L'ANNÉE 1967

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles de collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1967 MAJ 20

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, partea I, **Fitochimie**, (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol, 1964, 1–747 p., 4 pl., 41 lei ; IIe vol., 1965, 748–2009 p., 1 pl., 56 lei ; IIIe vol., 2009–2783 p., 35 lei.

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964, 133 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), traduit du russe, 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois de Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

* * * **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24. – 27. September 1961)**, 1963, 627 p.+4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

I. P. „Informaţia" – c. 4202

43 426

Lei 12.–

F1103

R

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

REFERALIA

TOME 12
N° 3
Mars 1967

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

12, 213–310 (1967), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Pr G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest, 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 12, N° 3 — Mars 1967

MŰSZAKI DOKUMENTÁC. 1967

	Page
I. G. MURGULESCU, I. VARTIRES and O. RADOVICI, Electrochemical behaviour of silver thin films	215–222 ✓
I. G. MURGULESCU et ELENA CONSTANTINESCU, Contributions à l'étude des potentiels normaux d'électrode. II	223–230
I. G. MURGULESCU, O. RADOVICI and N. TOTIR, The determination of kinetic parameters of the reaction $Cd^{++} + 2e \rightleftharpoons Cd(Hg)$	231–236
V. EM. SAHINI, C. I. GHIRVU and V. P. MACOVEI, On the electronic structure and spectrum of the benzenesulphonated anion	237–242
Z. SIMON and I. BĂDILESCU, Decomposition reaction of diazoderivatives and diazonium salts	243–261
R. RIPAN et N. PASCU, L'étude des hétéropolycombinaisons (h.p.c.) avec du tungstène et du cobalt par radio-électrophorèse et radiochromatographie	263–267
P. SPACU, CONSTANŢA GHEORGHIU and N. VLĂDESCU, Coordination compounds of Pt(II) and Pt(IV) with biguanide derivatives. III	269–278 ✓
CONST. GH. MACAROVICI, F. MÁNOK und CS. VÁRHELYI, Polarographisches Verhalten von $[Co(en)_3]^{3+}$ und $[Pt(en)_3]^{4+}$ in Anwesenheit von Cyclohexandiondioxim	279–283
DAN GIOMÂRTAN and DUMITRU NEGOIU, Roentgenographic study of the $Ag_2[PtCl_6]$ and $Ca[PtCl_6].8H_2O$ compounds	285–289
GEORGETA CARACULACU and I. ZUGRĂVESCU, Polyacylamidrazones and poly(1,2,4-triazoles) by the reaction between diimidates and dihydrazides	291–296 ✓
I. A. ATANASIU et MARIA FITI, L'étude de la réversibilité de l'oxydation radiolytique des ions I^-, en présence de KH_2PO_4	297–303
CRISTINA MANDRAVEL, L'étude des interactions moléculaires dans les mélanges binaires d'acides sélénieux et perchlorique par la spectroscopie de l'infrarouge	305–310

Rev. Roumaine Chim. 12, 213–310 (1967), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, 12, 215–222 (1967)

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF SILVER THIN FILMS

I. G. MURGULESCU, IULIANA VARTIRES and O. RADOVICI

Institute of Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania
str. Dumbrava Roșie, 23, Bucharest

Received October 17,1966

Various measurements of standard electrode potentials were carried out on Ag films of 80 Å to 560 Å thick obtained by vacuum evaporation on glass supports. The measurement were performed at 25°, for the following electrochemical cell :

$$^{(-)}Pt(H_2)/HCl(c)/ClAg(sat.)/Ag^{(+)},$$

where (c) is : 0.1N, 0.01N and 0.002N. The results show a standard electrode potential variation, as a function of the film thickness. The authors endeavour to interpret this variation.

INTRODUCTION

Due to their surface properties metallic thin films are extensively used in the study of interfacial phenomena and especially in the study of gases adsorption. In the electrochemical studies, two standard electric states are used, able to characterize the electrode behaviour : 1) the standard electrode reversible potential and 2) the zero charge potential.

The technique of obtaining metallic films by vacuum evaporation, which allows to make films with structure different from that of the solid phase, offers a convenient experimental means for studying the solid phase structure influence of an electrode, upon the electrochemical properties.

In this paper, the value of an Ag/ClAg electrode standard potential is examined, in the case of Ag films. The data and opinions given by the literature are quite contradictory as to the behaviour of this electrode, in regard to its reproducibility and stability. The main causes of these differences are to be attributed as a great many authors [1–5] point it out, to the experimental factors, but chiefly to the differences in the solid phase structure.

---

[1] R. G. Bates, E. A. Guggenheim, H. S. Harned, D. Y. G. Ives, C. B. Mark, R. A. Robinson, R. H. Stokes and N. F. K. Wyme-Yoves, *J. Chem. Phys.*, **25**, 261 (1956).

[2] I. G. Murgulescu and El. Constantinescu, *Anal. Univ. Buc. Sect. Chimie*, **26**, 221 (1960).

[3] I. Y. G. Ives and C. I. Janz, "Reference Electrodes", Acad. Press, New York and London, 1961.

[4] K. M. Khairy and Afaf El-Said Mahgab, *J. Electroanalyt. Chem.*, **6**, 482 (1964).

[5] Hannan B. Hetzer, R. A. Robinson and R. C. Bates, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1423 (1962).

The purpose of this paper it to show how the standard potential of silver is affected by the thickness of the metallic film i.e. how the physical properties of silver thin film affect the electrochemical properties of the metal.

EXPERIMENTAL

a) *The Ag/AgCl electrode preparation.*

The experiments were carried out on silver thin film electrode deposited on glass supports obtained by thermal vacuum evaporation, by making use of a HBA, Jena Zeiss equipment, manufactured on the general constructive principles of such devices. [6-10]. The vacuum compound is shown in figure 1.

The device for the film supports carries three identical test-tubes (for reproducibility's sake), absolutely symmetrical as against the evaporation source center (fig. 2).

The Jena glass test-tubes, were provided with two platinum wires for electrical contacts. The realization of this type of contacts is described in Damay's paper. [11] Besides their part

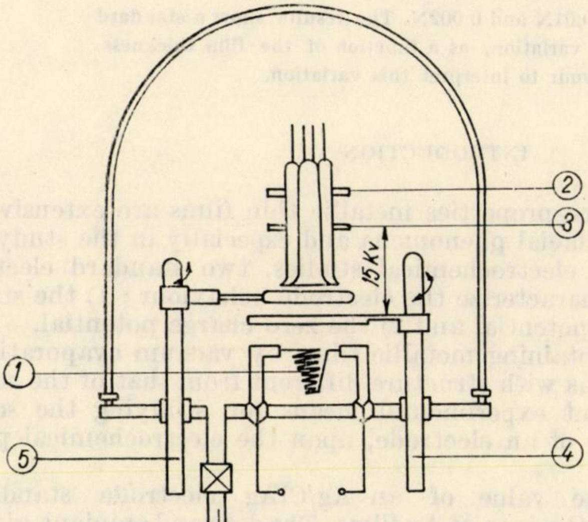


Fig. 1. — The vacuum assembly of device plate.

1, evaporation source of tungsten filament; *2*, system for carrying the film supports; *3*, *4*, two small Al plates where the high voltage discharge takes place; *5*, small oven for degassing the film supports.

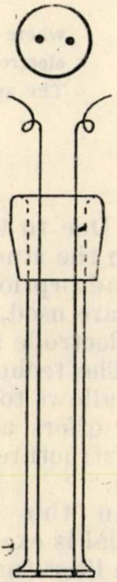


Fig. 2. — Jena glass test-tubes with two platinum wires electrical contacts.

---

[6] I. Holland, "Vacuum Deposition of Thin Film", Chapman and Hall Ltd., London, 1958.

[7] I. D. Strong, *Vacuum*, **2**, 111 (1952).

[8] Reinhold Glany, I. G. Kren and W. Y. Patrick, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 407 (1963).

[9] K. B. Broweel, N. D. Mc. Leman and R. L. Ramcy, *Rev. Sci. Instr.*, **35**, 1147 (1964).

[10] C. Lumer and W. V. Murray, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 407 (1964).

[11] H. Damay, *J. Res. CNRS*, **59**, 151 (1962).

played in the study of the electrochemical processes, the platinum wires are used for determining the film thickness by electric resistance measurement. The film thickness was equally determined by a colorimetric method as described by Sandell.[12]

The ionic bombardment was made at a pressure of approximately 10^{-1} torr in the air, under 1.5 kV, during 10 min. The support degassing was made at 350°, during three hours, in a 10^{-5} torr vacuum. The film depositing speed was of approximately 50–60 Å/min. The thickness of the silver films was : 80 to 560 Å for thermally unstabilized films and 65–300 Å for the thermally stabilized ones

We emphasize that owing to the important factors that infuence a film structure, such as the nature of the support, temperature, the vacuum quality (the residual atmosphere) and the depositing speed, we endeavoured to respect the most accurate reproduction of these parameters from a determination to another, by only modifying each time the depositing duration, in order to obtain films of different thickness.

Therefore, the structure modifications cannot be attributed to other factors, than the superposition of atomic layers on the film. The Ag films obtained as indicated above, were covered by a silver chloride layer by anodizing it into an HCl 0.001N solution at 50 mA current. The same HCl concentration, as well as the same current were used for the whole film range by simply changing the anodizing duration in order to fit the film thickness change.

b) *Solutions*

The solutions were prepared from triply distilled water and analar pure HCl. The 0.002N, 0.01N and 0.1N concentrations of the hydrochloric acid solutions were ascertained by titration.

c) *The electrochemical measurements.*

In order to accomplish the determinations, the Ag/AgCl electrode was introduced into a glass cell. The reference electrode was hydrogen electrode (fig. 3). The hydrogen was prepared by electrolyzing an NaOH 15% solution, and then purified by the system shown in figure 4.

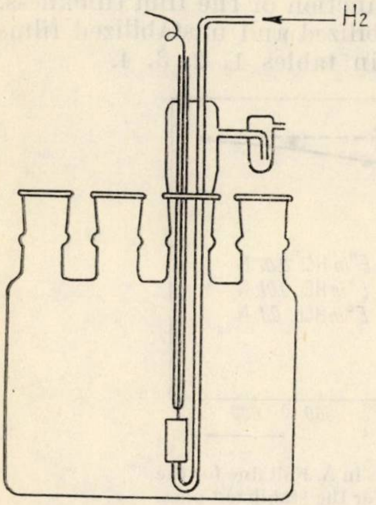
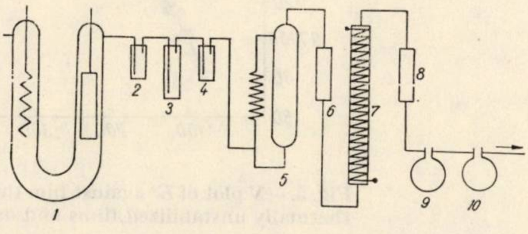


Fig. 3. — Electrolytic cell with the hydrogen electrode

Fig. 4. — Hydrogen purification

1, Electrolizer; 2, 4, safety valves; 3, sulphuric acid vessel; 5, scrubber with chromous sulphate; 6, KOH column; 7, palladium asbestos column; 8, silica gel column; 9, liquid nitrogen traps.



---

[12] E. B. Sandell, “Colorimetric Determination of Traces of Metals”, Third ed. revised and enlarged, Interscience Publ., Inc., New York, 1957, p. 196; 1959, p. 812.

The hydrogen electrode was preferred as a reference electrode, in order to exclude the appearance of the diffusion potentials. The electromotive force measurements, were made with a 0.01 mV Feussener precision potentiometer.

The experiments were performed at 25° ± 0.02° in a Wobser thermostat.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The basic reaction, for the galvanic cell: $\mathrm{Pt(H_2)/HCl_{(c)}/ClAg_{(sat)}./Ag^+}$ is:

$$\mathrm{Ag^+ + 1/2H_2 \rightleftarrows Ag + H^+} \tag{1}$$

the e.m.f. of which is given by Nernst equation.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\mathrm{H^+}}}{a_{\mathrm{Ag^+}}} = E^\circ - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{\mathrm{H^+}}\,a_{\mathrm{Cl^-}}}{a_{\mathrm{Ag^+}}\,a_{\mathrm{Cl^-}}} \tag{2}$$

for silver equation 2 became:

$$E^\circ_{\mathrm{Ag,Ag^+}} = E - \frac{2RT}{F}\ln(\mathrm{f.m.})_{\mathrm{HCl}} + \frac{RT}{F}\ln K_{\mathrm{AgCl}} \tag{3}$$

where m is the molar concentration and f the activity cœfficient of the HCl at the m concentration; K representing the solubility constant of AgCl. The value of the K_{AgCl} constant $(1\cdot 8-10^{-10})$ as well as the values of the activity coefficients for the HCl concentrations made use of ($f_{\mathrm{HCl\,0.1N}} = 0.7964$; $f_{\mathrm{HCl\,0.01N}} = 0.9040$; $f_{\mathrm{HCl\,0.002N}} = 0.9521$) are taken from the tables in [13].

The physical properties of solid thin layers are, generally, different from those of the corresponding bulk solid. This could be explained by: 1. — a large surface with respect to the volume; 2. — their structure essentially dependent on the preparation conditions.

The standard potential measurements on silver films show that this electrochemical constant changes as a function of the film thickness.

The results obtained for thermally stabilized and unstabilized films are presented in figure 5 and registered in tables 1, 2, 3, 4.

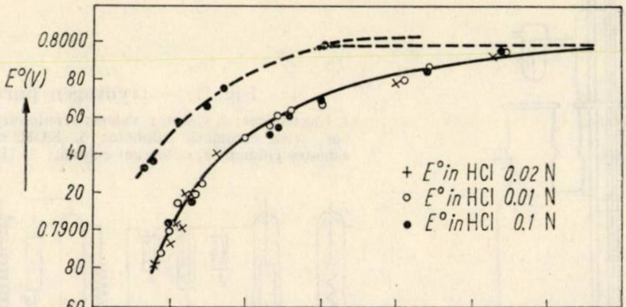


Fig. 5. — V plot of E° against film thickness in Å. Full line for the thermally unstabilized films and dashes for the stabilized ones.

---

[13] B. E. Conway, *Electrochem. Data*, **93**, 1952, Amsterdam - London.

The examination of these results leads to the conclusions that the standard potential for films thinner than 100 Å has a lower value than the standard potential, for films thicker than 100 Å, it tends to its normal value for bulk silver,

$$E^{\circ}_{\mathrm{Ag,\,Ag^+}} = 0.7999\ \mathrm{V}.$$

Table 1

HCl 0.002 N (unstabilized)

N°	Thickness Å	Potential V	Standard deviation V
1	40	0.7842	±0.0003
2	80	0.7881	±0.00016
3	90	0.7890	±0.0002
4	100	0.7892	±0.00052
5	110	0.7901	±0.0005
6	120	0.7920	±0.0005
7	130	0.7921	±0.00057
8	140–45	0.7928	±0.0007
9	160	0.7941	±0.00016
10	200	0.7950	±0.00047
11	400	0.7979	±0.00045
12	530	0.7993	±0.0001

Table 2

HCl 0.01 N (unstabilized)

N°	Thickness Å	Potential V	Standard deviation V
1	80	0.7888	±0.0003
2	100	0.7900	±0.00018
3	110	0.7916	±0.0001
4	130	0.7920	±0.00054
5	140	0.7927	±0.0005
6	200	0.79495	±0.0001
7	230	0.7957	±0.00045
8	240	0.7961	±0.00017
9	26	0.7964	±0.00044
10	300	0.7966	±0.00044
11	410	0.7980	±0.0006
12	440	0.7987	±0.00018
13	540	0.7998	±0.00016

For the unstabilized films, this value is reached when the film thickness is 560 Å. For the thermally stabilized films, the potential reaches the standard potential value of bulk silver at a film thickness of only 310 Å. The general form of the curves, is quite similar to that of an absorption isotherm.

The general equation of this curve is :

$$\frac{\mathrm{d}E^{\circ}}{\mathrm{d}x} = \frac{B}{x}$$

By integration the following expression is obtained:

$$E^\circ = A + B\ln x = A + 2.303\ B\ln x$$

where x is given in Å.

If x is given as the number of the metal monoatomic layer, we shall

Table 3

HCl 0.1 N (unstabilized)

N°	Thickness Å	Potential V	Standard deviation V
1	100	0.7903	±0.0001
2	130	0.7917	±0.00035
3	230	0.7950	±0.00054
4	240	0.7954	±0.0003
5	260	0.7962	±0.00053
6	300	0.7966	±0.00051
7	440	0.7985	±0.00004
8	540	0.7997	±0.00002

Table 4

HCl 0.01 N (stabilized)

N°	Thickness Å	Potential V	Standard deviation V
1	65	0.79315	±0.00005
2	75	0.7936	±0.00005
3	115	0.79575	±0.00035
4	145	0.79655	±0.00019
5	170	0.7975	±0.00024
6	305	0.79987	±0.00004

have $\frac{x}{\sigma}$, where σ is the atomic diameter. For the silver, $\sigma = 2.88$ Å.

The above equation becomes:

$$E^\circ = A + 2.303\ B\log\frac{x}{\sigma}\sigma = A + 2.303\ B\log\sigma + 2.303\ B\log\frac{x}{\sigma}$$

or

$$E^\circ = C + 2.303\ B\log\frac{x}{\sigma}$$

where

$$C = A + 2.303\ B\log\sigma = 0.7679\ \text{V}.$$

We shall try to interpret the results thus obtained, on the basis of results and considerations referring, on the one hand to the solid phase structure, and on the other hand to the various energetic factors occurring in the process.

Based on the work of Mayer [14] and Grigorovici, [15] it is possible to say that our experiments allow the realization of silver thin films with various degrees of order, varying from a relative order (comparable of that obtained in liquids) up to a nearly perfect lattice. In this case, the atoms have at their impact on the support a sufficient energy to allow them either to leave the contact point, or to occupy places in metallic lattice, thus creating a great mobility on the support and consequently making difficult the growing of crystals of variable dimensions.

Taylor, [16] pointed out the distinct decrease in the average atomic distances in the thin films, in respect to those of a normal lattice (for Na and Cu). Madelung, [17] and more recently Borell [18] remarked, on the silver layers a lattice contraction as function of the crystal dimensions. For instance, in the case of 30 Å crystals, the lattice contraction was of 3 %, while in the case of larger crystals, the contraction was of only 0.7 ‰. In confirmation of these results, the theory shows that the parameters involved into a thin film are subjected to one-side forces, capable of imposing other lattice parameters than those valid within a lattice.

As for the energetic factors occurring within the process of establishing the reversible electrode potential, they are those indicated in the following formula (given by I.G. Murgulescu and El. Constantinescu) :

$$\Delta F^\circ = \left(\lambda^\circ - \frac{n}{2} D^\circ \mathrm{H}_2\right) + \frac{5}{2}(n-1)RT\ln T$$

$$+ RT\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T \left[Cp_{\mathrm{Me(s)}} - \frac{n}{2} Cp_{\mathrm{H}_2}(\mathrm{g})\right]\mathrm{d}T - RT\left[i_{\mathrm{Me(g)}} + \right.$$

$$\left. + n\left(\frac{i_{\mathrm{H}_2}}{2} - i_{\mathrm{H}}\right)\right] + F(\textstyle\sum I_i - n I_{\mathrm{H}}) + (\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}} - n\,\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{H}+}) -$$

$$-(\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}} - n\,\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{H}+})$$

$$\Delta F^\circ = -\,nE^\circ F$$

Where :

$Cp_{\mathrm{Me(s)}}$ = heat capacity at constant pressure of solid metal.
I_i, I_{H} = ionisation tension of metal vapours and of hydrogen atoms.
$i_{\mathrm{Me(g)}}$, $i_{\mathrm{H}_s} i_{\mathrm{H}_2}$ = chemical constants of metal vapours, of hydrogen, and of hydrogen molecules.
$\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}}$, $\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{H}+}$ = hydration energy of metal and of hydrogen.
$\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}}$, $\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{H}+}$ = dilution energy of metal and of hydrogen.
$D^\circ_{\mathrm{H}_2}$ = molal heat of dissociation of hydrogen gas at 0°K
λ° = molal heat of sublimation at 0°K

---

[14] Herbert Mayer, "Physik dünner Schichten", vol. II, Wissen Verlag mbH. Stuttgart, 1955, 89, 92.

[15] R. Grigorovici, N. Croitoru and A. Deveny, *Stud. Cercet. Fizică Acad. R.P.R.*, **4**. 897 (1960).

[16] H. S. Taylor, H. Eyring and A. Scherman, *J. Chem. Phys.*, **1**, 68 (1933).

[17] E. Madelung, *Z. Phys.*,**20**, 490 (1919).

[18] Î. P. Borell, *Helv. Phys. Acta*, **27**, 485 (1954).

It can be thus seen that the first terms depend on the solid phase of the electrode, while others depend on the nature of the solution into which this electrode is immersed.

Since, from the standpoint of the chemical composition, the silver thin film is identical to the bulk silver, the only difference being their acquired physical structure, there follows that all the energetic factors will change.

By taking into account all the above considerations, we suggest that the standard potential variation, under the conditions of our determinations, could be explained by the heat of sublimation variation, as a function of the film thickness of its stability.

When the film thickness is less than 100 Å, various disturbing phenomena, in the crystalline lattice organization, occur (point defects, holes, gas inclusions, but over all, the adsorption phenomena), which lead to the lattice disorganization, hence to the heat sublimation diminution.

When the film grows thicker (over 100 Å), the lattice (volume) energy becomes more and more important in respect to the surface energy; consequently, the part played by all disturbing phenomena above mentioned, grows smaller. In this domain, even the energy of sublimation will change less, till it reaches a value identical to that of the bulk metal for a 560 Å film thickness thus indicating that its structure is then equivalent to that of the bulk metal.

The measurements carried out on thermally stabilized film lend a support to our hypothesis i.e. the diminution of the heat of sublimation concomitantly with the lattice disorganization, by showing that the film thermal treatment brings forth the removing of certain faults, as well as the crystalline lattice ordering, with the results that the electrochemical properties of a stabilized 310 Å film are comparable with those of the bulk metal.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 223–230 (1967)

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DES POTENTIELS NORMAUX D'ÉLECTRODE. II

I. G. MURGULESCU et ELENA CONSTANTINESCU

Université de Bucarest, Laboratoire de Chimie Physique, Bd. Republicii 13

Reçu le 22 octobre 1966

On a déduit une équation pour le calcul des potentiels normaux d'électrode à l'aide des données spectroscopiques et thermochimiques. On a calculé, au moyen de cette équation, les potentiels normaux des halogènes. Les résultats sont en bonne concordance avec les données obtenues par l'expérience.

Dans un travail précédent [1] nous avons établi une équation permettant d'évaluer, à l'aide des données thermochimiques et spectroscopiques, les potentiels normaux d'électrode pour des systèmes Me, $Me^{(+)n}$. Dans ce qui suit, nous évaluons, en utilisant une méthode similaire, les potentiels normaux d'électrode pour des systèmes $X, X^{(-)n}$, où $X = \mathrm{F, Cl, Br, I}$.

Nous admettons que la réaction électrochimique :

$$\underset{a_{X^-}=1}{X^-(\mathrm{aqua})} + \underset{a_{\mathrm{H}^+}=1}{\mathrm{H}^+(\mathrm{aqua})} = \frac{1}{2}X_2\,(\mathrm{g{,}1\,atm.}) + \frac{1}{2}\mathrm{H}_2\,(\mathrm{g{,}1\,atm})$$

qui a lieu dans une cellule galvanique du type général :

$$(\mathrm{g{,}1\,atm.})X_2/X^-\,a_{\mathrm{H}^-} = 1\,//\,\mathrm{H}^+\,a_{\mathrm{H}^+} = 1\,/\,\mathrm{H}_2\,(\mathrm{g{,}1\,atm})$$

quand les substances qui réagissent sont à l'état standard, peut être représentée à l'aide des deux groupes suivants conjugués de transformations :

$$\begin{tikzcd}
& X^-\,\mathrm{aqua} \arrow[dr] & & & & \mathrm{H}^+\,\mathrm{aqua},\ a_{\mathrm{H}^+}=1 \arrow[dr, leftrightarrow] & \\
X^-\,\mathrm{aqua},\ a_{X^-}=1 \arrow[ur] \arrow[d, leftrightarrow] & & X^-(\mathrm{g}) \arrow[d] & & \mathrm{H}^+\,\mathrm{aqua} \arrow[ur] \arrow[d] & & \frac{1}{2}\mathrm{H}_2(\mathrm{g}) \\
\frac{1}{2}X_2 & & X(\mathrm{g}) \arrow[ll] & +\ e\ + & \mathrm{H}^+(\mathrm{g}) \arrow[rr] & & \mathrm{H}(\mathrm{g}) \arrow[u]
\end{tikzcd} \qquad (1)$$

---

[1] I. G. MURGULESCU et E. CONSTANTINESCU, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 199 (1967).

$$\begin{array}{llll}
1.\ X^{-}\,\text{aqua},\ a_{X^-}=1 & \longrightarrow X^{-}\text{aqua} & \Delta F_1 = \Delta F^{X^-}_{\text{Dil}} \\
2.\ X^{-}\text{aqua} & \longrightarrow X^{-}(\text{g}) & \Delta F_2 = -\,\Delta F^{X^-}_{\text{Hydr}} \\
3.\ X^{-}(\text{g}) & \longrightarrow X(\text{g}) + e & \Delta F_3 = \mathfrak{F}\,Ae^{X^-} \\
4.\ X(\text{g}) & \longrightarrow \frac{1}{2}\,X_2(\text{g}) & \Delta F_4 = -\,\frac{1}{2}\,D_{X_2} \\
5.\ \text{H}^{+}\text{aqua},\ a_{\text{H}^+}=1 & \longrightarrow \text{H}^{+}\text{aqua} & \Delta F_5 = \Delta F^{\text{H}^+}_{\text{Dil}} \\
6.\ \text{H}^{+}\text{aqua} & \longrightarrow \text{H}^{+}(\text{g}) & \Delta F_6 = -\,\Delta F^{\text{H}^+}_{\text{Hydr}} \\
7.\ \text{H}^{+}(\text{g}) + e & \longrightarrow \text{H}(\text{g}) & \Delta F_7 = -\,\mathfrak{F}\,I_{\text{H}} \\
8.\ \text{H}(\text{g}) & \longrightarrow \frac{1}{2}\,\text{H}_2(\text{g}) & \Delta F_8 = -\,\frac{1}{2}D_{\text{H}_2}
\end{array}$$

$$X^{-}(\text{aqua},\ a_{X^-}=1) + \text{H}^{+}(\text{aqua},\ a_{\text{H}^+}=1) \longrightarrow \frac{1}{2}\,X_2(\text{g},1\ \text{atm}) + \frac{1}{2}\,\text{H}_2(\text{g},1\ \text{atm})$$

Les processus sont analogues à ceux imaginés dans le cas des systèmes :

$$\text{Me}/\text{Me}^{(+)n}_{a_{\text{Me}^{(+)n}}=1} \,//\, \overset{+}{\text{H}}_{a_{\text{H}^+}=1} \,/\, \text{H}_2\,(\text{g},1\ \text{atm})$$

où, au lieu du métal Me, on considère, dans le cas présent, le halogène.

Par conséquent, la chaleur de sublimation du métal est remplacée par la chaleur de dissociation D_{X_2} de l'halogène moléculaire et le potentiel d'ionisation par son affinité électronique $A_e^{X^-}$. L'énergie libre standard obtenue, en additionnant les énergies libres correspondant aux processus (1—8), est donnée dans ce cas par l'équation :

$$\Delta F^0 = \mathfrak{F}(A_e^{X^-} - I_{\text{H}}) - \frac{1}{2}\,(D_{X_2} + D_{\text{H}_2}) - (\,\Delta\, F^{X^-}_{\text{Hydr}} + \Delta F^{\text{H}^+}_{\text{Hydr}}) + \\ + (\,\Delta F^{X^-}_{\text{Dil}} + \Delta F^{\text{H}^+}_{\text{Dil}}) \qquad (2)$$

où la chaleur de dissociation de l'halogène D_{H_2} et celle de l'halogène D_{X_2} sont remplacées par des expressions déduites à l'aide des relations thermodynamiques fondamentales :

$$D_{\text{H}_2} = D^0_{\text{H}_2} - 5\,RT\ln T + T\int_0^T \frac{\mathrm{d}\,T}{T^2}\int_0^T Cp_{\text{H}_2(\text{g})}\,\mathrm{d}\,T - RT\,(2i_{\text{H}} - i_{\text{H}_2}) \qquad (3)$$

et

$$D_{X_2} = D^0_{X_2} - 5RT\ln T + T\int_0^T \frac{\mathrm{d}\,T}{T^2}\int_0^T Cp_{X_2(\text{g})}\ \mathrm{d}\,T - RT\,(2\,i_X - i_{X_2}). \qquad (4)$$

Si l'on introduit ces expressions (3 et 4) dans l'équation initiale on obtient :

$$\Delta F^0 = \mathfrak{F}\,(A_e^{X^-} - I_{\text{H}}) - \frac{1}{2}\,(D^0_{\text{H}_2} + D^0_{X_2}) - (\Delta F^{X^-}_{\text{Hydr}} + \Delta F^{\text{H}^+}_{\text{Hydr}})$$

$$+\ 5\ RT\ln\,T - T\left[\frac{1}{2}\int_0^T \frac{\mathrm{d}\,T}{T^2}\int_0^T\ (Cp_{\text{H}_2(\text{g})} + Cp_{X_2(\text{g})}\,\mathrm{d}\,T\ \right] + RT\ (i_X + i_{\text{H}})$$

$$-\ RT\left(\frac{i_{\text{H}_2}}{2} + \frac{i_{X_2}}{2}\right) + (\,\Delta F^{X^-}_{\text{Dil}} + \Delta F^{\text{H}^+}_{\text{Dil}}) \qquad (5)$$

où $\Delta F^0 = -n\, E^0\, \mathfrak{F}$. D'après la convention européenne :

$$\Delta F^0 = -n\,(E^0_{\mathrm{H,H^+}} - E^0_{X,\,X^-})\,\mathfrak{F}$$

il s'ensuit :

$$E^0_{X,X^-} = (A^{X^-} - I_{\mathrm{H}}) - \frac{1}{2\mathfrak{F}}(D^0_{\mathrm{H_2}} + D^0_{X_2}) - \frac{1}{\mathfrak{F}}(\Delta F^{X^-}_{\mathrm{Hydr}} + \Delta F^{\mathrm{H^+}}_{\mathrm{Hydr}})$$

$$+ 5\,\frac{RT}{\mathfrak{F}}\ln T - \frac{RT}{\mathfrak{F}}\left[\frac{1}{2}\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T (Cp_{\mathrm{H_2(g)}} + Cp_{X_2(\mathrm{g})})\mathrm{d}T\right]$$

$$+ \frac{RT}{\mathfrak{F}}(i_X + i_{\mathrm{H}}) - \frac{RT}{\mathfrak{F}}\left(\frac{i_{\mathrm{H_2}}}{2} + \frac{i_{X_2}}{2}\right) + \frac{1}{\mathfrak{F}}(\Delta F^{X^-}_{\mathrm{Dil}} + \Delta F^{\mathrm{H^+}}_{\mathrm{Dil}}) \qquad (6)$$

Les données du calcul et les résultats obtenus sont insérés dans le tableau 1.

De même que pour les métaux, on a utilisé les valeurs moyennes des grandeurs qui interviennent dans l'équation (6).

Nous avons calculé les valeurs des énergies libres d'hydratation $\Delta F^{X^-}_{\mathrm{Hydr}}$ à l'aide de la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta F_{\mathrm{Hydr}} = \Delta \mathrm{H}_{\mathrm{Hydr}} - T\,\Delta S_{\mathrm{Hydr}} \qquad (7)$$

en utilisant pour les chaleurs d'hydratation $\Delta \mathrm{H}_{\mathrm{Hydr}}$ des valeurs moyennes (tableau 2). Les entropies d'hydratation [12] ont été calculées par la relation :

$$\Delta S_{\mathrm{Hydr}} = S_{0i(m)} - S_{i\ (\mathrm{g})} \qquad (8)$$

où $S_{i0(m)}$ est l'entropie standard partielle molaire d'un ion en solution aqueuse. L'entropie absolue d'un ion mono-atomique à l'état gazeux $S_{i(\mathrm{g})}$ à 298°K est calculée à l'aide de l'équation Sackur-Tetrode :

$$S_{i(\mathrm{g})} = 26{,}0 + 6{,}86 \log M \qquad (9)$$

M étant le poids moléculaire de l'ion.

Toutes les valeurs se trouvent sur le tableau 2.

Nous avons évalué les intégrales :

$$\frac{1}{2}\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_9^T Cp_{\mathrm{H_2(g)}}\mathrm{d}T \quad \text{et} \quad \frac{1}{2}\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T Cp_{X_2(\mathrm{g})}\mathrm{d}T$$

en prenant pour $Cp_{\mathrm{H_2(g)}}$ et $Cp_{X_2(\mathrm{g})}$ des équations empiriques * ayant la forme générale :

$$Cp = a + bT + \frac{c'}{T^2}. \qquad (10)$$

---

* M. H. KARAPETIANTZ, « Termodinamica chimică », Ed. Tehnică, Bucarest, 1956.

Tableau

Potentiels normaux des

$$E^0_{X.X^-} = (A_e^{X^-} - I_{\mathrm{H}}) - \frac{1}{\mathfrak{F}}\left(\frac{1}{2}D^0_{X_2} + \frac{1}{2}D^0_{\mathrm{H}_2}\right) - \frac{1}{\mathfrak{F}}(\Delta F^{X^-}_{\mathrm{Hydr}} +$$

$$+ \frac{RT}{\mathfrak{F}}(i_{\mathrm{H}} + i_X) - \frac{RT}{\mathfrak{F}}\left(\frac{i_{\mathrm{H}_2}}{2} +\right.$$

Halogène	$A_e^{X^-}$ (volts)			$D^0_{X_2}$ (kcal/mole)[1]		$\Delta F^{X^-}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$\frac{1}{2}\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T Cp_{X_2}\,\mathrm{d}T$
	valeur moyenne	valeur ind.		valeur moyenne	valeur ind.		
F,F$^-$	3,84	3,58[3]	4,34[2]	36,66	37,0[4]	−84,8	10,82
		3,57[3]	4,08[2]		36[5]		
		3,50[3]	4,00[2]		37[6]		
Cl, Cl$^-$	3,78	3,75[2]		57,08	57,10[4]	−58,3	11,669
		3,78[2]			57,07[5]		
		3,82[2]			57,08[6]		
Br,Br$^-$	3,52	3,54[2]		45,44	45,43[4]	−53,4	12,375
		3,54[2]			45,46[5]		
		3,48[2]			45,44[6]		
I, I$^-$	3,16	3,22[2]		35,55	35,566[4]	−44,3	12,677
		3,15[2]			35,55[5]		
		3,10[2]			35,55[6]		

	I_{H} (volts)	$D^0_{\mathrm{H}_2}$ kcal/mole	$D^0_{\mathrm{H}_2}$ moyen kcal/mole	$\Delta F^{\mathrm{H}^+}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole
H,H$^+$	13,59[2]	103,257[4]	103,24	258[7]
		103,24[5]		274[8]
		103,22[6]		263[9]
				269[10]
				260[11]

---

[2] Landolt-Börnstein, « Zahlenwerte und Funktionen », I vol., Ire partie, 1950.

[3] « Energhii razryva khimicheskikh sviazei », Akademia nauk SSSR, 1962.

[4] « Termodinamicheskie svoistva individualnykh vechestv », M. Izd-vo AN SSSR, 1962.

[5] T. L. Cottrell, « Prochnosti khimicheskikh sviazei », Izd. inostr. lit., Moscou, 1956.

[6] A. G. Gaydon, « Dissociation Energies and Spectra of diatomic molecules », Sec. éd., Londres, Champman and Hall Ltd., 1953.

1

halogènes

$$\Delta F^{\mathrm{H}^+}_{\mathrm{Hydr}}\Big) + 5\,\frac{RT}{\mathcal{F}}\ln T - \frac{RT}{\mathcal{F}}\left[\frac{1}{2}\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T \left(Cp_{\mathrm{H_2(g)}} + Cp_{X_2\mathrm{(g)}}\right)\mathrm{d}T\right] +$$

$$\frac{i_{X_2}}{2}\Big) + \frac{1}{\mathcal{F}}\left(\Delta F^{X^-}_{\mathrm{Dil}} + \Delta F^{\mathrm{H}^+}_{\mathrm{Dil}}\right)$$

i_X	i_{X_2}	$\Delta F^{\mathrm{H}X}_{\mathrm{Dil}}$ cal/mole	E^0_{X,X^-} (volts) I. G. Murgulescu E. Constantinescu	Exp.	ΔE^0(mV) (Calc. − exp.)
15,97	14,52	−2 997	2,882	2,85	+32
16,91	16,93	− 414	1,314	1,358	−44
18,13	19,47	− 346	1,098	1,066	+32
18,82	20,83	− 261	0,534	0,536	− 2

$-\Delta F^{\mathrm{H}^+}_{\mathrm{Hydr\ moyen}}$ kcal/mole	$\frac{1}{2}\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T Cp\,\mathrm{d}T$	i_{H}	$i_{\mathrm{H_2}}$
264,8	9,915	10,87	5,26

---

[7] W. M. Latimer, K. S. Pitzer et C. M. Slansky, *J. Chem. Phys.*, **7**, 108 (1939).

[8] T. Webb, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 2589 (1926).

[9] H. Strehlow, *Z. Electrochem.*, **56**, 119 (1952).

[10] K. Fajans, *Naturwiss.*, **9**, 729 (1921).

[11] E. J. W. Verwey, *Rec. Trav. chim.*, **61**, 127 (1942).

Les données sont représentées dans le tableau 3.

Pour calculer les constantes chimiques des éléments mono-atomiques à l'état gazeux, nous avons utilisé l'équation statistique suivante :

$$i = \ln g \frac{(2\pi\, m)^{3/2}\, k^{5/2}}{h^3} \tag{11}$$

comme $\frac{M}{N} = m$, il résulte :

$$i = \ln \left(\frac{2\pi}{N}\right)^{3/2} \cdot \frac{k^{5/2}}{h^3} + \frac{3}{2} \ln M + \ln g$$

où, à l'exception des constantes universelles N, k et h interviennent seulement M, la masse moléculaire et g le poids quantique. Ce dernier résulte des mesures spectroscopiques, selon la relation :

$$g = 2\,j + 1$$

où j représente le nombre quantique interne. On obtient la valeur de j à l'aide du terme spectral fondamental.

Tableau 2

Élément	$-\Delta F^{X-}_{\text{Hydr}}$ (kcal/mole)	$-\Delta H^{X-}_{\text{Hydr}}$ (kcal/mole)		$\Delta S^{X-}_{\text{Hydr}}$	$S_{i_0(n)}$	$S_{i(g)}$
		moyen	ind.	(cal/grmole)[12]		
0	1	2	3	4	5	6
F	84,8	94,3	94[13] 91[14] 98[15]	−31,8	−2,3±2	34,8
Cl	58,3	63,7	67[13] 59[14] 65[15]	−18,2	+13,5	36,7
Br	53,4	57,7	63[13] 52[14] 58[15]	−14,4	+19,7	39,1
I	44,3	47,33	49[13] 45[14] 48[15]	−10,1	+25,3	40,4

---

[12] G. Kortüm, « Lehrbuch der Elektrochemie », Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, Bergstr., 1957.

[13] J. D. Bernal et R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933).

[14] D. D. Eley et M. G. Evans, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1093 (1938).

[15] R. W. Gurney, « Ions in solutions », Cambridge, 1936.

Tableau 3

Substances	Coefficients de l'éq. $Cp = f(T)$				Intervalle de température °K	$(Cp)_{298}$	$\frac{1}{2}\int_0^{298}\frac{dT}{RT^2}\int_0^{298}Cp(g)dT$
	a	$b \cdot 10^3$	$c'10^{-5}$	$c10^6$			
H_2 (g)	6,9469	−0,1999	—	0,4808	300 . . . . 1 500	6,892	9,915
F_2 (g)	8,29	0,44	−0,80	—	273. . . . 2 000	7,52	10,82
Cl_2 (g)	8,82	0,06	−0,68	—	298. . . . 3 000	8,11	11,669
Br_2 (g)	8,4228	0,9739	—	0,3555	300. . . . 1 500	8,60	12,375
I_2 (g)	8,89	—	—	—	456. . . . 1 500	8,81	12,677

Les constantes chimiques ainsi calculées sont représentées sur le tableau 4.

Comme on ne connaît pas les valeurs des énergies et des chaleurs de dilution des ions individuels nous avons calculé le dernier terme de l'équation (6) à l'aide des chaleurs de dilution des acides halogénés respectifs.

Tableau 4

Éléments	M	Terme spectral fondamental	g	i
H	1,008	$^2S^1/_2$	2	10,87
F	19,00	$^2P^3/_2$	4	15,97
Cl	35,457	$^2P^3/_2$	4	16,91
Br	79,916	$^2P^3/_2$	4	18,13
I	126,92	$^2P^3/_2$	4	18,82

Tableau 5

Chaleurs de formation* (kcal/mole)

Acides	$\Delta H^{f0}(\infty H_2O)$	$\Delta H^{f0}(50\ H_2O)$	$\Delta H^{f0}(75\ H_2O)$	$\Delta H^{f0}(100\ H_2O)$
HF	−78,660	−75,660	—	−75,686
HBr	−28,90	−28,54	−28,61	—
HI	−13,37	−13,10	—	−13,18

*) «Selected values of chemical thermodynamic properties,» Ist part, Tables (NBS) Circular 500, 1st part, 1961.

Pour l'acide chlorhydrique à l'aide du contenu calorique molaire apparent relatif Φ_L, [16] qui est égal et de signe contraire à la chaleur de dilution,

$$\Phi_L = -\Delta H_{\mathrm{Dil}}$$

nous avons trouvé $\Delta H^{\mathrm{HCl}}_{\mathrm{Dil}} = -414$ cal/mole.

Pour les autres acides halogénés, nous avons évalué les chaleurs de dilution à l'aide des chaleurs de formation standard ΔH^{f^0} des éléments, à la température de 25° d'après la relation :

$$\Delta H^{\mathrm{HX}}_{\mathrm{Dil}} = \Delta H^{f^0}_{\mathrm{HX}\,(\infty \mathrm{H_2O})} - \Delta H^{f^0}_{\mathrm{HX}\,(55,51\ \mathrm{H_2O})} \qquad (12)$$

Les valeurs $\Delta H^{f^0}_{\mathrm{HX}\,(55,51\mathrm{H_2O})}$ résultent par interpolation. Les données sont inscrites sur le tableau 5.

Si l'on compare nos résultats avec les données expérimentales, on trouve, comme on peut voir au tableau 1, une concordance plus que satisfaisante.

---

[16] H. S. Harned et B. Owen, « The Physical Chemistry of Electrolytic Solution », Sec. éd., NewYork, 1950.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 231–236 (1967)

THE DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS OF THE REACTION $Cd^{++} + 2e \rightleftharpoons Cd(Hg)$

I. G. MURGULESCU, O. RADOVICI and N. TOTIR

Institute of Physical Chemistry,
Academy of the Socialist Republic of Romania
str. Dumbrava Roşie, 23, Bucharest

Received October 21, 1966

The kinetic parameters of the system Cd-Hg/Cd (II) have been determined in 0.5 M solutions of sodium sulphate by means of the faradaic impedance method. A hanging cadmium amalgam drop electrode has been used as working electrode. The measurements were performed at 25.0°, 35.0°, 45.0° and 55.0±0.1°. The data obtained show an abnormal behaviour of the system caused probably by the migration of the cadmium ion in the diffuse double layer.

The knowledge of the kinetic parameters of the rapid electrode process plays an important role in electrochemical kinetics. From a practical point of view, these data permit to establish the degree of reversibility of the potential-current polarographic curves and to compute the favourable conditions for the electrochemical separation of the components.

The study of electro-deposition processes and of electrode reactions in molten salts imply also the knowledge of the kinetic parameters.

For the study of fast electrode processes, relaxation methods have been developed, in which either the working electrode's potential or the current passing through the cell is abruptly or periodically changed.[1] According to the potentiostatic method the kinetic parameters are established from the current-time variation obtained by abrupt change in the working electrode's potential from its equilibrium value. The galvanostatic method permits to determine the kinetic parameters from the potential-time variation, by applying a single or double current pulse of short duration.

In the present paper the faradaic impedance method developed by Randles,[2] Erschler[3] and Gerischer[4] based on Warburg[5] and Krüger's[6] works has been used. For the general reaction

$$O_x + ne \rightarrow R_{ed} \qquad (1)$$

---

[1] P. Delahay. "New Instrumental Methods in Electrochemistry", Interscience Publishers, New York, 1954.

[2] J. E. B. Randles, *Discuss. Faraday Soc.*, **1**, 11 (1947).

[3] B. V. Erschler, *Discuss. Faraday Soc.*, **1**, 269 (1947).

[4] H. Gerischer, *Z. phys. Chem.*, **198**, 286 (1951).

[5] E. Warburg, *Ann. Physique*, **67**, 493 (1899).

[6] F. Krüger, *Z. phys. Chem.*, **45**, 1 (1903).

the cell's behaviour can be studied, considering an equivalent circuit (figure 1) in which the faradaic impedance is represented by the resistance R_s and capacity C_s in series.

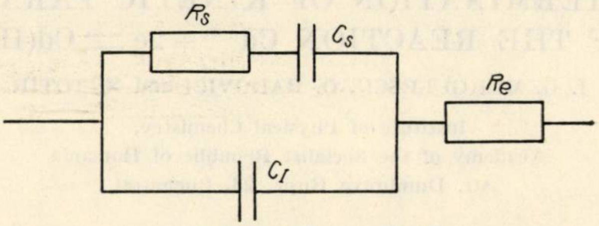


Fig. 1. — Equivalent circuit of the electrolytic cell: R_S — polarization resistance; C_S — pseudo-capacity; C_1 — capacity of double layer and R_e cell resistance.

The elements R_s and C_s characterizing the conditions existing at the electrode-solution interface are given by the relationships [7, 8]:

$$R_s = \frac{RT}{nF}\left[\frac{1}{I_0} + \frac{1}{nF(2\omega)^{1/2}}\left(\frac{1}{C^0_{\mathrm{Ox}} D^{1/2}_{\mathrm{Ox}}} + \frac{1}{C^0_{R_{\mathrm{ed}}} D^{1/2}_{R_{\mathrm{ed}}}}\right)\right] \tag{2}$$

$$\frac{1}{\omega C_s} = \frac{RT}{n^2F^2}\left[\frac{1}{(2\omega)^{1/2}}\left(\frac{1}{C^0_{\mathrm{Ox}} D^{1/2}_{\mathrm{Ox}}} + \frac{1}{C^0_{R_{\mathrm{ed}}} D^{1/2}_{R_{\mathrm{ed}}}}\right)\right] \tag{3}$$

from which results:

$$R_s - \frac{1}{\omega C_s} = \frac{RT}{n^2F^2AC} \cdot \frac{1}{K_s} \tag{4}$$

as $I_0 = nAFK_sC$ when $C_{\mathrm{Red}} = C_{\mathrm{Ox}}$.

In the above relationships $R.T.n$ and F have a known significance $\omega = 2\pi f$, f being the frequency; A representing the surface of the electrode, C the concentration and D the diffusion coefficient.

EXPERIMENTAL

In order to establish the kinetic parameters one has used as working electrode, a hanging cadmium amalgam-drop electrode [9] the micrometric screw having a 0.5 mm pace.

All the determinations have been achieved using drops with a surface of 3.08×10^{-2} cm^2, obtained by the turning of the micrometric screw for 15 marks. The working electrode's surface has been determined by weighing a number of drops.

Cadmium amalgam of the same concentration has been used as auxiliary electrode, and a calomel electrode as reference electrode.

The solutions have been prepared from triply distilled water and three times recrystallized substances. The mercury, of *p.a.* purity has been distilled in vacuum three times

---

[7] D. C. Grahame, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 370 C. (1952).

[8] P. Delahay, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", vol. 1, Ed. by P. Delahay, 1961, p. 267.

[9] J. J. Vogel, *J. Electroanalyt. Chem.*, **8**, 82 (1964).

before use. The amalgam of 5.5×10^{-3} Mcm.$^{-3}$ concentration has been obtained by dissolving a known quantity of metallic cadmium in mercury under an inerte atmosphere (argon). The solution was deaerated by bubbling argon for eight hours. The argon was purified by means of a system shown in figure 2. The active copper in the electric oven (5) has been prepared by Meyer and Ronge's [10] method, and the activated charcoal in the tubes (8) and (9) has been purified by boiling in hydrochloric acid for two weeks in a Soxhlet extractor without cartridge and for one week with distilled water renewed as frequently as possible.[11]

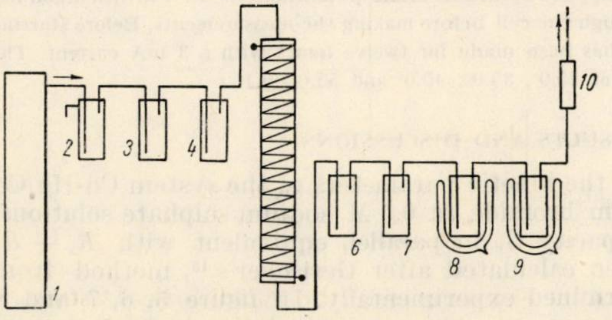


Fig. 2. — Argon purification :

1, argon flask; *2*. safety valve; 3 and 6. tubes containing silicagel; 4 and 7 tubes containing magnesium perchlorate; *5*, electric oven with active copper; 8 and 9, tubes containing activated charcoal cooled with liquid nitrogen; 10. tube containing glass wool.

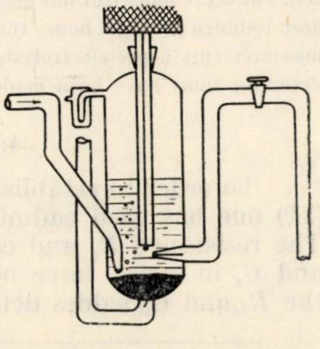


Fig. 3. — Electrolytic cell.

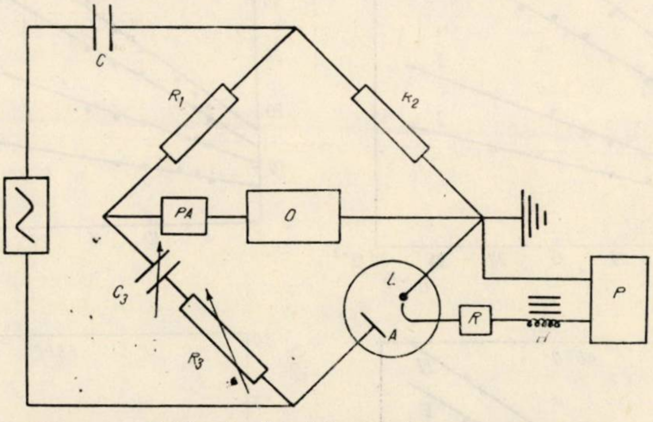


Fig. 4. — Bridge for faradaic impedance measurements

L — working electrode; *A* — auxiliary electrode; *R* — reference electrode; *PA* — preamplifier; *O* — oscillograph; *P* — potentiometer; *H* = 100 Henry; $C = 4 \mu F$; R_1, $R_2 = 100\ \Omega$.

All measurements were performed in a cell as shown in figure 3. The resistance of the cell R_e equal to 36.0 Ω, 30.0 Ω, 26.5 Ω and 22.7 Ω for the temperatures of 25.0°, 35.0°, 45.0° and 55.0° have been determined at 10.000 Hz and −0.9 V.

The bridge used for measurements (fig. 4) is similar to that used by Grahame.[12] R_1 and R_2 are noninductive resistances of 100 Ω each. R_3 represents a box of noninductive resistances, and C_3 a variable capacity. The a.c. component has been given by an RFT oscillator of type 262 a. During the determinations one has used frequencies from 200 c/s to 10.000 c/s and an amplitude of 8 mV, measured by means of a Tesla millivoltmeter. An oscilograph Orion of type TR-4101 D equipped with a preamplifier has been used as null instrument. The inductance H and the capacity C are used to separate the two components of the current applied to the cell. The d.c. component has been applied by means of the potentiometer P. Purified argon has been bubbled for eight hours through the cell before making the measurements. Before starting measurements a pre-electrolysis has been made for twelve hours with a 3 mA current. The determinations have been made at 25.0°, 35.0°, 45.0° and 55.0±0.1°.

---

[10] F. R. Meyer and G. Ronge, *Z. angew. allg. Chem.*, **52**, 637 (1939).

[11] E. Yeager, Ed." Trans. Symp. Electrode Proc. Phyladelphia", 1959, p. 251.

[12] D. G. Grahame, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 301 (1946); **71**, 2975 (1949).

RESULTS AND DISCUSSIONS

In order to establish the kinetic parameters of the system Cd-Hg/Cd (II) one has used cadmium bromide in 0.5 M sodium sulphate solutions. The resistance R_p and capacity C_p in parallel, equivalent with $R_s - R_e$ and C_s in series, have been calculated after Gerischer's[13] method from the R_s and C_s values determined experimentally. In figure 5, 6, 7 and 8

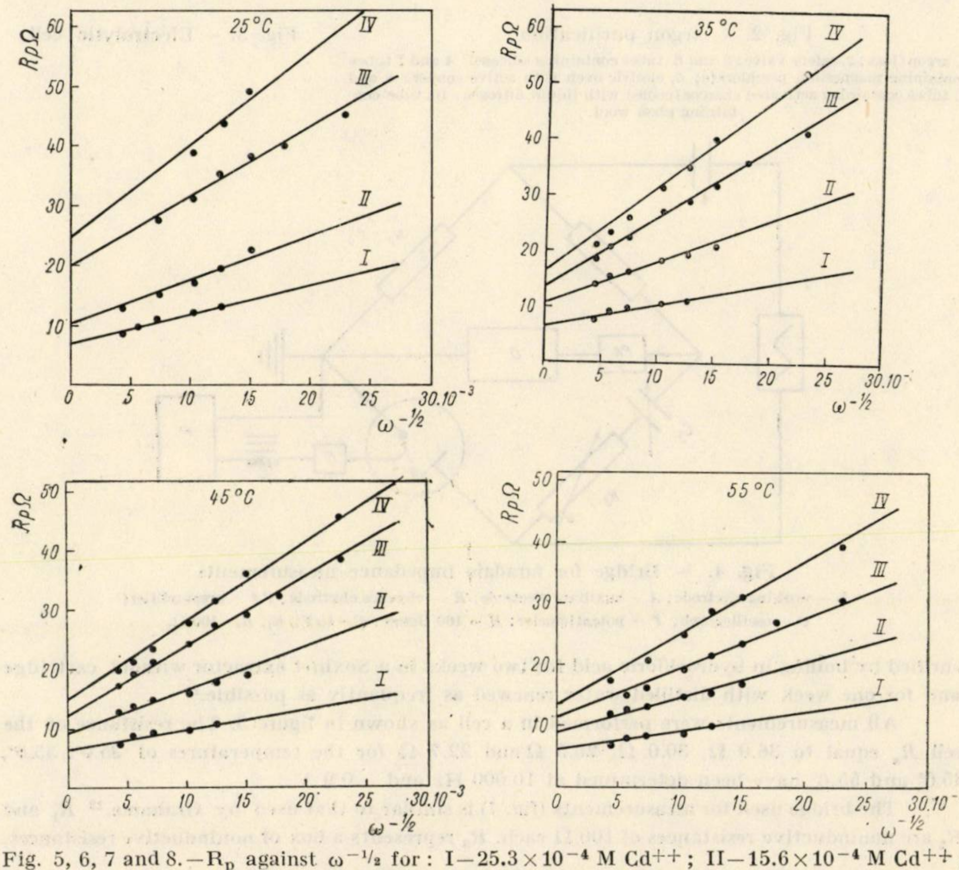


Fig. 5, 6, 7 and 8.—R_p against $\omega^{-1/2}$ for: I—25.3×10^{-4} M Cd^{++}; II—15.6×10^{-4} M Cd^{++}; III—7.24×10^{-4} M Cd^{++}; IV—4.56×10^{-4} M Cd^{++}.

---

[13] H. Gerischer, *Z. phys. Chem.*, **198**, 286 (1951).

the values of the resistance R_p as function of $\omega^{-1/2}$ for different concentrations of the cadmium ion at the temperature of 25.0°, 35.0°, 45.0° and 55.0° are given. The exchange current has been calculated from the values of the resistance R_p extrapolated for $\omega^{-1/2} = 0$[14, 15]:

$$R_p = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{i_0 A} \tag{5}$$

in which A represents the electrode's surface. In table 1 are given the values of the exchange current for different concentrations of the Cd^{++} ion at 25.0°, 35.0°, 45.0° and 55.0°.

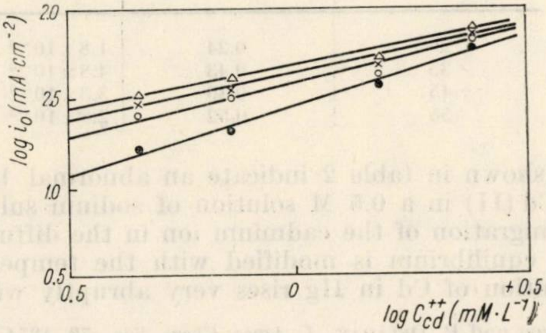


Fig. 9. — Determination of α: ● 25.0°; ○ 35.0°; × 45.0°; Δ 55.0°.

The variation of the exchange current of the Cd^{++} ion concentration is shown in figure 9 from which the transfer coefficient α results.

Table 1

Variations of the exchange current with Cd^{++} concentrations for different temperatures

$C_{Cd^{++}}$ M.1^{-1}	i_0 mA. cm^{-2} 25°C	35°C	45°C	55°C
2.53×10^{-3}	59.7	65.3	69.4	75.0
1.56×10^{-3}	39.8	41.0	47.8	50.9
0.724×10^{-3}	20.8	31.7	35.8	39.8
0.456×10^{-3}	16.7	25.6	29.6	33.9

The rate constant has been calculated from the exchange current's value:

$$i_0 = nFK_s C_{o_x}^{(1-\alpha)} C_{R_{ed}}^{\alpha} \tag{6}$$

In table 2 are given the values of the kinetic parameters of the system Cd-Hg/Cd (II) for the temperatures of: 25.0°, 35.0°, 45.0° and 55.0°.

---

[14] H. Gerischer, *Z. phys. Chem.*, **202**, **302**, (1953).

[15] P. Delahay and I. Trachtenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2094 (1958).

The values obtained for 25.0° are in agreement with those obtained by other authors : $K_s = 2.6 \times 10^{-2}$ cm.sec.$^{-1}$ an d$\alpha = 0.25$ obtained by Vielstich and Delahay [16] by the voltage step method : $K_s = 4.2 \times 10^{-2}$ cm. sec^{-1} and $\alpha = 0.17$ obtained by H. Gerischer [17] by the faradaic impedance method and $K_s = 4.5 \times 10^{-2}$ cm.sec^{-1} and $\alpha = 22$ obtained by T. Berzins and P. Delahay [18] by the single-step galvanostatic method.

Table 2

Kinetic parameters of the system Cd – Hg/Cd(II)

t°C	α	K_s cm. sec.$^{-1}$
25	0.24	1.8×10^{-2}
35	0.43	4.8×10^{-3}
45	0.49	3.3×10^{-3}
55	0.52	2.8×10^{-3}

The data shown in table 2 indicate an abnormal behaviour of the system Cd-Hg/Cd (II) in a 0.5 M solution of sodium sulphate, probably caused by the migration of the cadmium ion in the diffuse double layer, or perhaps the equilibrium is modified with the temperatures increase since the dissolution of Cd in Hg rises very abruptly with temperature.

[16] W. Vielstich and P. Delahay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1874 (1957).

[17] H. Gerischer, *Z. Elektrochem.*, **57**, 605 (1953).

[18] T. Berzins and P. Delahay, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6448 (1955).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 237–242 (1967)

ON THE ELECTRONIC STRUCTURE AND SPECTRUM OF THE BENZENESULPHONATED ANION

V. EM. SAHINI, C. I. GHIRVU and V. P. MACOVEI

Physical Chemistry Laboratory, Bucharest University, Bd. Republicii 13,
Physical Chemistry Laboratory, "Al. I. Cuza" University, Str. 23 August 11, Jassy

Received November 16, 1966

The electronic spectrum of the benzene sulphonated anion has been studied and the influence of the respective substitution on the $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ benzene transition has been examined, using both perturbation and conjugation methods for the calculation of the energy levels and molecular diagram.

INTRODUCTION

Although in the literature there are many papers relating to the electronic structure and electronic spectrum of monosubstituted benzenes, few of them refer to the sulphonic group, and, in general, to second order substituents. For these last, Nagakura and Tanaka [1] showed that the interaction between the highest occupied orbital of benzene and the lowest vacant orbital of the substituent plays an important role in the electronic migration effect.

As concerns the sulphonic group, Böhme and Wagner [2] on the basis of some arguments which justify the octet theory for sulphur showed that the sulphonic substitution effect on benzene is weak, compared with that of the methyl group (the sulphonic group behaves as a weak substituent of the second order). This fact sets up an important problem, namely that of the electronic structure of the benzene sulphonic acid and respectively of its anion. The present paper, therefore, aims at theoretically investigating the effect of sulphonic substitution of benzene on the electronic transition $^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$, which accounts for the first electronic absorption band of benzene, at 256 mμ wavelength. At the same time, the energy levels, the π-electron orbitals, the molecular diagrams and some interatomic distances, are calculated.

---

[1] S. Nagakura and J. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **22**, 236 (1954).
[2] H. Böhme and I. Wagner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **75**, 606 (1942).

CALCULATION METHOD AND RESULTS

The calculations have been made by the Hückel molecular-orbital method.[3] The calculation parameters were tested, in view of the agreement with spectroscopic data, the meta-directing effect of the sulphonic group and the experimental C-C and S-O bond lengths of benzene sulphonated anion.[4] The calculated results agree with the experimental data. One makes use of three calculation schemes of the type of those used in the theoretical study of hyperconjugation, with the changes involved by the different nature of the substituent : the conjugation model,[5] the heteroatom model,[6] and the inductive model.[7] Some sets of parameters were used in the computation of each scheme and the most suitable are presented in this paper.

A. *The conjugation model.* The calculation parameters are the following : $\alpha_1 = \alpha + 0.2\ \beta$; $\beta_{12} = 2\ \beta$; $\alpha_2 = \alpha + 0.1\ \beta$; $\beta_{23} = 0.8\ \beta$; and $\alpha_3 = \alpha + 0.1\ \beta$ (see fig. 1). The energy levels of the π-electrons and the calculated orbital coefficients are given in table 1. ($\beta = 2.42$ eV, from benzene transition 2β for the band $\lambda = 256$ mμ).

Table 1

Energy levels and orbital coefficients for the conjugation model

Ψ_i	Energy levels (β units)	Orbital coefficients							
		c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8
1	$\alpha+2.4250$	0.5521	0.6142	0.4048	0.2249	0.1405	0.1159	0.1405	0.2249
2	$\alpha+1.8904$	−0.3740	−0.3161	0.2275	0.3301	0.3965	0.4195	0.3965	0.3301
3	$\alpha+1.0000$	0.0000	0.0000	0.0000	−0.5000	−0.5000	0.0000	0.5000	0.5000
4	$\alpha+0.9829$	0.2666	0.1044	−0.5514	−0.2852	0.2711	0.5516	0.2711	−0.2852
5	$\alpha-0.8901$	−0.2891	0.1576	0.5277	−0.3243	−0.2390	0.5371	−0.2390	−0.3243
6	$\alpha-1.0000$	0.0000	0.0000	0.0000	−0.5000	0.5000	0.0000	−0.5000	0.5000
7	$\alpha-1.7867$	0.4573	−0.4542	−0.0719	0.2495	−0.3739	0.4186	−0.3739	0.2495
8	$\alpha-2.2214$	−0.4376	0.5299	−0.4435	0.3028	−0.2292	0.2063	−0.2292	0.3028

The corresponding molecular diagram is shown in figure 1.

A comparison between the value of the transition energies, the calculated and experimental wavelength, and the same values for toluene, calculated with parameters indicated by Streitwieser,[8] is to be found in table 6. From this table one remarks that the transition energy, which accounts for the benzenoide electronic absorption band ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$, is, approximately, in agreement with that found experimentally. From the molecular diagram, we deduce that : 1. — the charge distribution and the free valence correspond to the *meta*-directing effect of the sulphonic group in the electrophilic substitution ; 2. — the interatomic distances, calculated using Coulson's [9] and Schmeising's [10] formulae, respectively (1) and (2) :

---

[3] E. Hückel, *Z. Physik*, **70**, 204 (1931).

[4] *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions.* Special Publication No. 11, London, The Chemical Society Bullington House, W 1, 1958.

[5] V. A. Crawford, *Quart. Rev.*, **3**, 226 (1949).

[6] F. A. Matsen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5243 (1950).

[7] G. W. Wheland and L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, **57**, 2086 (1935).

[8] A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists". John Wiley & Sons, Inc., New York – London, 1962, p. 131.

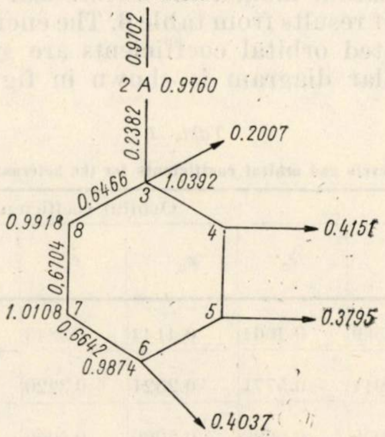


Fig. 1. — Molecular diagram — Conjugation model

$$l = s - \frac{s - d}{1 + k\left(\frac{1 - p}{p}\right)} \tag{1}$$

and

$$l = 1.511 - 0.173\ p \tag{2}$$

correspond with those experimentally found [4] (table 5). In the formulae (1) and (2), s is the length of the single bond (1.515 Å) ; d is the length of the double bond (1.335Å) ; k is a parameter having the value of 1.05 ; and p is the Coulson's bond order [9] :

$$p_{rs} = \sum_{j} n_j c_{jr} c_{js} \tag{3}$$

B. *The heteroatom model*. This model has been introduced by Matsen,[6] for the first order substituents. It is considered that the substituent is sending an electron pair into the benzene ring, which enters the conjugation with the six π-electrons of benzene. We thus have a model of molecular-orbital calculation, where seven atomic centers are considered, in the field of which eight π-electrons are moving. For the second order substituents one obtains results which are not in agreement with the experimental data, by using the same scheme of calculation. For this reason, we suggest a calculation scheme, considering seven atomic cores, in the field of which six π-electrons are moving, fact in agreement with a model indicated by Nagakura and Tanaka.[1] The calculation parameters are : $\alpha_1 = \alpha - 2.7\ \beta$; $\beta_{12} = 0.6\ \beta$; and $\alpha_2 = \alpha + 0.2\ \beta$. (see fig. 2). In the case of the heteroatom model, the theoretical results agree with the experimental data, as it results from table 6. The energy levels of the π-electrons and the calculated orbital coefficients are given in table 2 and the corresponding molecular diagram is shown in figure 2.

---

[9] C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc.*, **A 169**, 413 (1939).

[10] H. N. Schmeising, "Proc. Intern. Symp. Mol. Struct. Spectry", Tokyo, 1962 (B 107) 2 p cf. *Chem. Abstr.*, **61**, 3708 e (1964).

Table 2

Energy levels and orbital coefficients for the heteroatom model

Ψ_i	Energy levels (β units)	Orbital coefficients						
		c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7
1	$\alpha + 2.0527$	0.0589	0.4664	0.4144	0.3843	0.3744	0.3843	0.4144
2	$\alpha + 1.0990$	−0.0911	−0.5771	−0.2321	0.3220	0.5860	0.3220	−0.2321
3	$\alpha + 1.0000$	0.0000	0.0000	−0.5000	−0.5000	0.0000	0.5000	0.5000
4	$\alpha - 0.8722$	0.1791	0.5455	−0.3461	−0.2436	0.5586	−0.2436	−0.3461
5	$\alpha - 1.0000$	0.0000	0.0006	−0.5000	0.5000	0.0000	−0.5000	0.5000
6	$\alpha - 1.9181$	−0.2252	−0.2935	0.3784	−0.4322	0.4507	−0.4322	0.3784
7	$\alpha - 2.8616$	0.9515	0.2562	0.1068	−0.0494	0.0345	−0.0494	0.1068

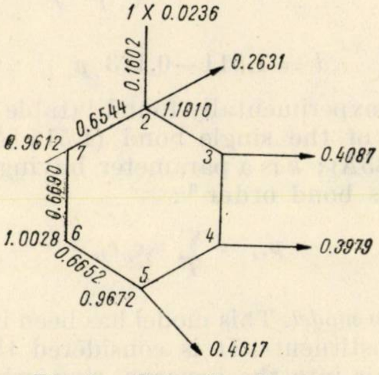


Fig. 2. — Molecular diagram — Heteroatom model

We consider the electronic transition from the three to the four level as accounting for the first absorption band. Also, the molecular diagram evidences the second order character of the substituent group.

Using formulae (1) and (2), we calculated the interatomic distances, and they correspond approximately to those experimentally found, as results from table 5.

Since the interaction of the sulphonic group with the benzene ring is weak, one may use a Matsen's type perturbation calculation of the π-energy levels, with the modification involved by the substituent nature. The energy levels of the π-electrons thus calculated using the value $\delta = -2.7$, are given in table 3.

Table 3

Energy levels calculated after Matsen's perturbation model

$W_1 = \alpha + 2.0355\ \beta$	$W_5 = \alpha - 1.0000\ \beta$
$W_2 = \alpha + 1.0901\ \beta$	$W_6 = \alpha - 1.7619\ \beta$
$W_3 = \alpha + 1.0000\ \beta$	$W_7 = \alpha - 3.2597\ \beta$
$W_4 = \alpha - 0.8039\ \beta$	

The calculated energy corresponding to the $W_3 \rightarrow W_4$ transition is 1.8039 β, and corresponds to the 284.12 mμ wavelength, compared with 264 mμ wavelength experimentally found.

C. *The inductive model*. The parameter used for the carbon atom 1 is $\alpha_1 = \alpha + 0.6\ \beta$ (see fig. 3). The energy levels and the orbital coefficients are given in table 4 and the corresponding molecular diagram is represented in figure 3.

Table 4

Energy levels and orbital coefficients for the inductive model

Ψ_i	Energy levels (β units)	Orbital coefficients					
		c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6
1	$\alpha + 2.1359$	0.5456	0.4190	0.3493	0.3271	0.3493	0.4190
2	$\alpha + 1.1994$	−0.5643	−0.1691	0.3614	0.6026	0.3614	−0.1691
3	$\alpha + 1.0000$	0.0000	−0.5000	−0.5000	0.0000	0.5000	0.5000
4	$\alpha - 0.8116$	0.5369	−0.3790	−0.2293	0.5651	−0.2293	−0.3790
5	$\alpha - 1.0000$	0.0000	−0.5000	0.5000	0.0000	−0.5000	0.5000
6	$\alpha - 1.9237$	−0.3092	0.3901	−0.4413	0.4588	−0.4413	0.3901

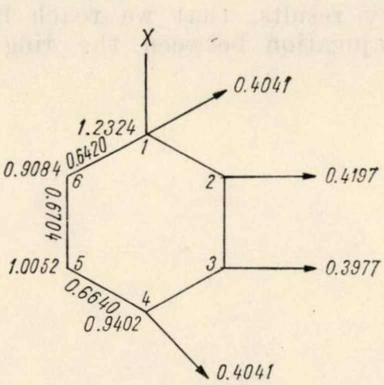


Fig. 3. — Molecular diagram — Inductive model

Similarly to the previous models we can observe in table 6 the concordance between the theoretical and the experimental results. The comparison between the bond length calculated with formulae (1) and (2) and the experimental one [4] is given in table 5.

Table 5

Calculated and experimental bond lengths

	Calculated				Experimental[4]	
	$l_{\mathring{A}} = s - \dfrac{s-d}{1+k\left(\dfrac{1-p}{p}\right)}$		$l_{\mathring{A}} = 1.511 - 0.173\ p$			
	C—C	S—O	C—C	S—O	C—C	S—O
Conjugation	1.399	1.459	1.397	1.455	1.40	1.42 ; 1.39
Heteroatom	1.398	—	1.397	—	(1.32—1.47)	(1.35—1.46)
Inductive	1.399	—	1.397	—		

Table 6

Comparison between the results for benzenesulphonated anion and toluene

Model of calculation	Conjugation model		Heteroatom model		Inductive model		$\lambda_{exp.}$ (mμ)
	ΔW (β units)	$\lambda_{calc.}$ (mμ)	ΔW (β units)	$\lambda_{calc.}$ (mμ)	ΔW (β units)	$\lambda_{calc.}$ (mμ)	
C_6H_5—SO_3^-	1.8730	273.17	1.8722	273.39	1.8116	282.54	264
C_6H_5—CH_3	1.9281	265.78	1.8084	282.90	1.8410	278.32	261[a]

a) result from H. H. Jaffé and Milton Orchin, "Theory ard Applications of Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1962, p. 257.

The previous results evidence, although all these methods for the approximation of molecular orbital of benzenesulphonated anion lead to enough satisfactory results, that we reach better data taking into consideration the conjugation between the ring π-electrons and the sulphonic group.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 243–261 (1967)

DECOMPOSITION REACTION OF DIAZODERIVATIVES AND DIAZONIUM SALTS

Z. SIMON and I. BĂDILESCU
Chemical Research Centre of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Timişoara, Bd. Mihai Viteazul, 24
Research Department, Chemical Works "Borzeşti", Oraşul Gh. Gheorghiu-Dej

Received July 2, 1966

In this paper a discussion of both the thermal and the photochemical decomposition for diazoderivatives and diazonium salts is given.

In two preceding papers [1, 2] we discussed some kinetic aspects of the thermal decomposition for diazoderivatives and diazonium salts. The aim of this paper is to give a unitary discussion of both the thermal and the photochemical decomposition of these compounds. A rather great number of papers concerning these reactions [3–17] and their applicability to different organic syntheses makes such a discussion very useful. We shall deal with the decomposition reactions of both diazoderivatives and diazonium salts in a single note, as the pertinent group, $>CN_2$, has a similar electronic structure in all these compounds.

The unimolecular decomposition of diazoderivatives and diazonium salts implies the removal of an N_2-molecule. The resulting methylenic carbon should have an unoccupied σ-(sp^2)-orbital. The fact that a number

---

[1] I. G. Murgulescu and Z. Simon, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **10**, 11 (1962).
[2] Z. Simon, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 207 (1963).
[3] H. Staudinger and A. Gaule, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **49**, 1897 (1916).
[4] J. Eggert, *Z. Elektrochem.*, **1928**, 602.
[5] E. Wolf, *Z. phys. Chem.*, **B17**, 46 (1932).
[6] B. Blomberger, *Rec. Trav. chim.*, **49**, 259 (1930).
[7] G. Kortüm, *Z. phys. Chem.*, **B50**, 361 (1950).
[8] J. de Jonge, R. Dijkstra and G. L. Wiggerink, *Rec. Trav. chim.*, **71**, 846 (1952).
[9] L. Hörner and H. Stöhr, *Chem. Ber.*, **85** (11), 993 (1952).
[10] A. Baril, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1275 (1954).
[11] P. S. Shantorowich, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **116**, 255 (1957).
[12] E. A. Boudreaux and E. Boulet, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1588 (1958).
[13] I. G. Murgulescu and T. Oncescu, *J. Chim. phys.*, **58**, 508 (1961).
[14] I. G. Murgulescu and T. Oncescu, *J. Chim. phys.*, **59**, 78 (1962).
[15] D. Setser and B. S. Rabinowitch, *Canad. J. Chem.*, **40**, 1425 (1962).
[16] A. Padwa and R. Layton, *Tetrahedron Letters*, **1965** (26), 2167.
[17] Ch. L. Kibly and G. B. Kistiakowski, *J. Phys. Chem.*, **66** (1), 126 (1966).

of substituted methylenic radicals *) have a triplet ground state [18-25] indicates that one electron is transferred from the radicals π-electronic system on this σ-carbon atomic orbital.

The reaction driving force is the formation of the very stable nitrogen molecule — strengthening of one σ and two π bonds by the shortening of the N—N distance (1.10 Å in N_2,-1.13 Å in diazomethane[26] and 1.15 Å from the mean covalent radii of double and triple bonded nitrogen [27]). When the N_2-molecule approaches the singlet methylenic radical (with empty σ-C orbital) a repulsion could appear, due to the perturbation of the stable electronic system of the N_2- molecule, followed by attraction, when the formation of the C—N bond begins. When the N_2- molecule approaches adiabatically the triplet methylenic radical the electron of the σ-C orbital enters the strong antibonding σ (C—N) molecular orbital. The energy of σ antibonding orbitals is very high and thus the C—N_2 potential curve will be repulsive for all C—N_2 distances. Quite qualitatively, the dependence of the potential energy *versus* the C—N_2 distance is the one depicted in figure 1.

In the thermal decomposition, the vibrational temperature of the activated molecule being relatively small, the reaction will take the path of lowest energy. If the ground state of the "methylenic radical" is a triplet, the reaction will be unadiabatic with a change of the electronic spin in the activated complex. A lower preexponential factor for the unadiabatic path is to be expected. The stability of the compound, at least for adiabatic reactions (the resulted radical with singlet ground state), should parallel the loss of delocalization energy, $DE^{\neq} - DE$, in going from the normal molecule to the activated complex for which conjugation along the C—N_2 bond is weakened.

Two internal mechanisms seem possible for the photochemical decomposition. If the excited state, attained by light absorption, is rapidly converted into the ground state by a radiationless transition, a vibrationally hot molecule results. The adiabatic path, the one with the higher preexponential factor will be preferred and the resulted methylenic radical should be always a singlet. Collision with solvent molecules should lower the quantum yield for the decomposition. Especially solvents with low molecular weight and high dipole moment[28] should be highly effective in lowering the vibrational temperature and the quantum yield. The other mechanism for photochemical decomposition would be predissociation: transition from the bonding potential curve of the excited ($\pi\pi^*$) state on the repulsive curve of the $\pi\sigma^*$-triplet state. This way should be favoured if the intersection point of the $\pi\sigma^*$ and the $\pi\pi^*$ curves is situated in the vicinity of the nuclear configuration corresponding to the minimum of the $\pi\pi^*$ potential surface. The $\pi\pi^* - \pi\sigma^*$ predissociative transition would thus require only a very small, or zero, activation energy (figure 1). This situation is favoured if the $\pi\pi^*$ state is not low in comparison with the $\pi\sigma^*$ state (for the same nuclear configuration), i.e. the less negative the difference

---

*) For the sake of simplicity we shall denote by "methylenic radicals" both cations resulted by dissociation of an N_2 molecule from diazonium salts, and the radicals resulted by decomposition of diazoderivatives.

[18] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2260.

[19] P. S. Skell and R. C. Woodworth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4496 (1956).

[20] A. Padget and M. Krauss, *J. Chem. Phys.*, **32**, 189 (1960).

[21] G. Herzberg, *Proc. Roy. Soc.*, **262** A, 1310 (1962).

[22] K. R. Kopecky, O. S. Hammond and P. A. Leermakers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1015 (1962).

[23] R. W. Murray, A. M. Trozzlo, E. Wasserman and W. A. Yager, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3213 (1962).

[24] A. M. Trozzlo, R. W. Murray and E. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4990 (1962).

[25] F. O. Rice and J. D. Michaelsen, *J. Phys. Chem.*, **66** (8), 1535 (1962).

[26] H. Boersch, *Monatsh.*, **65**, 31 (1935).

[27] C. D. Nenitzescu, "Chimie Organică", vol. 1, Ed. Pedagogică, Bucharest, 1966, p. 77.

[28] B. S. Neporent and S. O. Mirumiants, *Optika i Spektroscopija*, Leningrad, **8**, 634 (1960).

$$E(\pi\pi^*) - E(\pi\sigma^*) = \varepsilon_{LE} - \varepsilon_{\sigma}^*, \qquad (1)$$

the higher the energy ε_{LE} of the lowest empty MO. The quantum yield should be less sensitive to the solvent influence in this case.

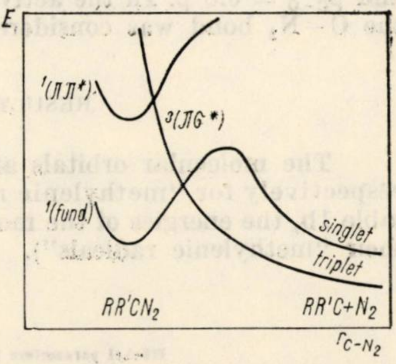
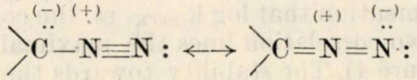


Fig. 1

A last point of interest are the stabilization reactions of the "methylenic radical". Hund's rule favours the triplet state, but if the energy of the highest occupied π-orbital of the radical ε_{HO} is very low ($\varepsilon_{HO} \ll \alpha$), the singlet state, with empty σ-C orbital, is more stable. The singlet radicals will attach themselves to nonbonded electron pairs and will stabilize by subsequent reactions. The triplet radicals will be stabilized by abstraction of two hydrogen atoms from the solvent or by dimerization and formation of a double $C=C$ bond.[3, 14, 29]

Predictions concerning structure-reactionability relations would be thus possible by means of Hückel Molecular Orbital (HMO) calculations which were therefore used in this paper. The simple HMO method without overlap was used with parameters recommended by Streitwieser. [30] The β-exchange integrals for the phenyl ring and for the $>CN_2$ group were taken equal to β. The coulomb integral α_N for the $>CN_2$ group was taken equal to $\alpha + 1.25\ \beta$, for the following reasons. The valence structures:



$$>\overset{(-)}{\ddot{C}}-\overset{(+)}{N}\equiv N: \longleftrightarrow >C=\overset{(+)}{N}=\overset{(-)}{\ddot{N}}:$$

indicate a positive charge on the median nitrogen atom, but if the "ω-technique" ($\omega = 1.5$) [30] is applied to the in plan, nonconjugated $N-N$ π-bond an approximately equal distribution of the positive charge on the two nitrogen atoms results. Therefore, according to Streitwieser [30]:

$$\alpha_N = \alpha + 0.5\beta + 0.5\omega\beta = \alpha + 1.25\beta \qquad (2)$$

The electron-attracting R-substituents were considered as heteroatoms

---

[29] W. KIRMSE and L. HÖRNER, *Liebigs Ann. Chem.*, **625**, 34 (1959).

[30] A. STREITWIESER, JR., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley & Sons, New York, London, 1961.

with one empty π-orbital, according to a paper by Balaban *et al.*[31]; the respective parameters are listed in table 1. For the diazoderivatives the carbon-phenyl exchange integrals were considered equal to 0.75 β, taking into account the steric repulsion which hinders the coplanarity of the $>CN_2$ group with the rest of the molecule, and 0.9β if cyclization ensures the molecular coplanarity. Other parameters: $\alpha_0 = \alpha + 2\beta$, $\beta_{C=O} = \sqrt{2}\beta$ and $\beta_{C-O} = 0.8\ \beta$. In the activated complexes, the exchange integral for the $C-N_2$ bond was considered $\beta_{C-N} = 0$.

RESULTS AND DISCUSSION

The molecular orbitals and their energies for diazonium salts and respectively for "methylenic radicals" are listed in table 1a and also in table 1b, the energies of the molecular orbitals for 6 diazoderivatives (and their "methylenic radicals").

Table 1

Hückel parameters for substituents R in the phenyl ring

R	Electrons	$\frac{\alpha_R - \alpha}{\beta}$	$\frac{\beta_{CR}}{\beta}$	$\frac{\alpha_{(ev)} - \alpha}{\beta}$
CH_3	2	+2.0	0.7	−0.2
CH_3O	2	+2.0	0.8	+0.1
Br	2	+1.5	0.3	+0.1
Cl	2	+2.0	0.4	+0.1
COOH	0	−0.9	0.8	0.0
CHO	0	−0.7	0.9	0.0
NO_2	0	−0.4	0.7	0.0

For the diazonium salts, ε_{HO} are very low for the radicals (table 5); the thermal decomposition should be adiabatic. Nevertheless the reaction rates $k_{(300°K)}$ and the activation energies (E) for substituted diazonium salts do not correlate with $DE^{\neq} - DE$, although the E *vs.* $(DE^{\neq} - DE)$ correlation is good if the protonated ethyl diazoacetate $(C_2H_5OOC \cdot CH_2N_2^+)$ is compared with the benzenediazonium cation $(C_6H_5N_2^+)$ (figure 2). It is perhaps interesting to mention that log $k_{(300°K)}$ *vs.* the conjugative Hammett constant,[32] σ^+ gives two correlation lines the maximal $k_{(300°K)}$-value being the one for $\sigma^+ = 0$ (figure 4). The stability towards thermal decomposition of diazoderivatives, as given by the qualitative data of Staudinger and Gaule,[3] are listed in table 2 and compared with $DE^{\neq} - DE$. These decompositions are possibly unadiabatic[2] and therefore the stabilization of the radicals by the singlet (Φ_{HO}^2) — triplet $(\Phi_{HO}^1 \sigma_C^1)$ transitions will act as a decomposition-enhancing factor. This Hund rule stabilization will be highest for the methylene (CH_2) radical where the spatial extension of

---

[31] A. T. Balaban, L. Bârlădeanu, I. Bally, P. T. Frangopol, M. Mocanu and Z. Simon, *Tetrahedron*, **20**, 119 (1964).

[32] V. A. Palm, *Uspekhi Khim.*, **30**, 1069 (1961).

Φ_{HO} is the lowest and the electron repulsion the highest. This would explain why CH_2N_2 has the lowest stability, although it has the highest $(DE^{\neq}-DE)$ value (table 2).

Figure 3 gives the wavelength number (λ^{-1}) *vs.* $\varepsilon_{LE}-\varepsilon_{HO}$ for the diazonium salts and diazoderivatives for which HMO calculations were performed. The correlation is almost satisfactory and from the slope of the correlation line a β-value of about $\beta \approx 35{,}000$ cm^{-1} results.

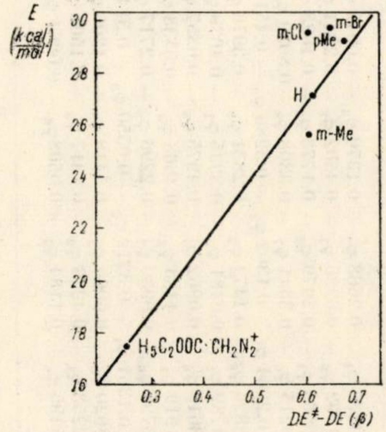


Fig. 2

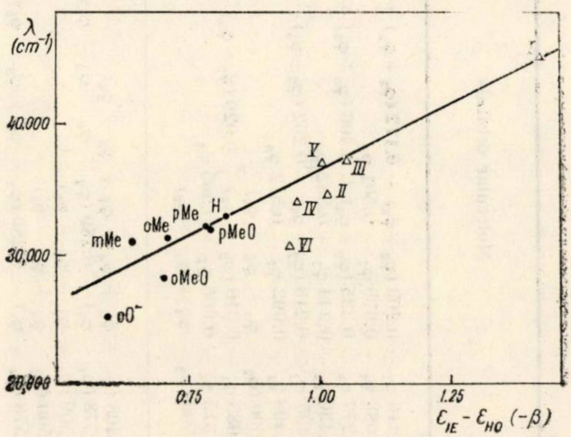


Fig. 3

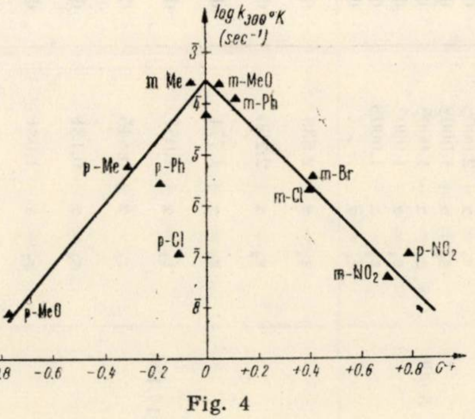
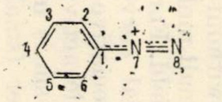
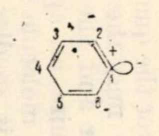
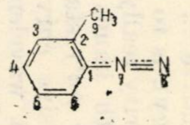


Fig. 4

The quantum yields φ for photochemical decomposition, following excitation in the first $\pi\pi^*$ band, are the higher, the higher the ε_{LE}-energies for the diazoderivatives (table 3), as predicted above for the predissociation mechanism. Data concerning the solvent's influence on φ are available only for the photochemical decomposition of the ethyl diazoacetate.[5] For excitation in short wavelength bands (260—280 mμ), when a predissociative $\pi\pi^*-\pi\sigma^*$ transition mechanism (without significant activation energy), is to be expected, solvents with small molecular weight and high polarity really do not lower the quantum yield. For excitation in long wavelength bands (360—420 mμ) the potential curve for the excited (probably $n\pi^*$) state is lower and the predissociative transition on the $\pi\sigma^*$ repulsive curve will require an appreciable activation energy. For these last wavelengths a hot molecule mechanism is more probable and actually the quantum yield is smaller in water (small molecules, high dipole moment) than in heptane (table 4).

Table 1 a

Compound or "methylenic radical" (cation)		E_π (β units)	Energy of molecular orbital	Molecular orbitals
1		13.114	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.602\beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 1.887\beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 1.068\beta$ $\varepsilon_4 = \alpha + 1.000\beta$ $\varepsilon_5 = \alpha + 0.179\beta$ $\varepsilon_6 = \alpha - 1.000\beta$ $\varepsilon_7 = \alpha - \ldots$	$\Phi_1 = 0.416\ \varphi_1 + 0.203\ (\varphi_2+\varphi_6) + 0.112\ (\varphi_3+\varphi_5) + 0.088\ \varphi_4 + 0.679\ \varphi_7 + 0.501\ \varphi_8$ $\Phi_2 = 0.277\ \varphi_1 + 0.335\ (\varphi_2+\varphi_6) + 0.406\ (\varphi_3+\varphi_5) + 0.430\ \varphi_4 - 0.244\ \varphi_7 - 0.382\ \varphi_8$ $\Phi_3 = 0.495\ \varphi_1 + 0.218\ (\varphi_2+\varphi_6) - 0.262\ (\varphi_3+\varphi_5) - 0.498\ \varphi_4 + 0.093\ \varphi_7 - 0.512\ \varphi_8$ $\Phi_4 = 0.500\ (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$ $\Phi_5 = 0.085\ \varphi_1 + 0.310\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.029\ (\varphi_3+\varphi_5) - 0.315\ \varphi_4 - 0.606\ \varphi_7 + 0.565\ \varphi_8$ $\Phi_6 = 0.500\ (\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$ $\Phi_7 = \ldots\ldots$
"1"		8.000	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.000\beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 1.000\beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 1.000\beta$ $\varepsilon_4 = \alpha - 1.000\beta$ $\varepsilon_5 = \alpha - 1.000\beta$ $\varepsilon_6 = \alpha - \ldots$	$\Phi_1 = 0.408\ (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$ $\Phi_2 = 0.578\ (\varphi_1 - \varphi_4) + 0.289\ (\varphi_2 + \varphi_6 - \varphi_3 - \varphi_5)$ $\Phi_3 = 0.500\ (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$ $\Phi_4 = 0.500\ (\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$ $\Phi_5 = 0.578\ (\varphi_1 + \varphi_1) - 0.289\ (\varphi_2 + \varphi_6 + \varphi_3 + \varphi_5)$ $\Phi_6 = \ldots\ldots$
2a		17.136	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.635$ $\varepsilon_2 = \alpha + 2.260$ $\varepsilon_3 = \alpha + 1.771$ $\varepsilon_4 = \alpha + 1.057$ $\varepsilon_5 = \alpha + 0.845$ $\varepsilon_6 = \alpha + 0.131$ $\varepsilon_7 = \alpha - 1.081$ $\varepsilon_8 = \alpha - \ldots$	$\Phi_1 = 0.4135\ \varphi_1 + 0.2668\ \varphi_2 + 0.1370\ \varphi_3 + 0.0942\ \varphi_4 + 0.1114\ \varphi_5 + 0.1992\ \varphi_6 + 0.6236\ \varphi_7 + 0.4502\ \varphi_8 + 0.2941\ \varphi_9$ $\Phi_2 = 0.0065\ \varphi_1 - 0.2979\ \varphi_2 - 0.1773\ \varphi_3 - 0.1028\ \varphi_4 - 0.0550\ \varphi_5 - 0.0215\ \varphi_6 + 0.3341\ \varphi_7 + 0.3308\ \varphi_8 - 0.8029\ \varphi_9$ $\Phi_3 = -0.2064\ \varphi_1 - 0.1302\ \varphi_2 - 0.3286\ \varphi_3 - 0.4517\ \varphi_4 - 0.4712\ \varphi_5 - 0.3826\ \varphi_6 + 0.1474\ \varphi_7 + 0.2831\ \varphi_8 + 0.3976\ \varphi_9$ $\Phi_4 = 0.4789\ \varphi_1 + 0.0481\ \varphi_2 - 0.3935\ \varphi_3 - 0.4639\ \varphi_4 - 0.0966\ \varphi_5 + 0.3618\ \varphi_6 + 0.0962\ \varphi_7 - 0.4975\ \varphi_8 - 0.0357\ \varphi_9$ $\Phi_5 = 0.1919\ \varphi_1 + 0.4483\ \varphi_2 + 0.4668\ \varphi_3 - 0.0538\ \varphi_1 - 0.5123\ \varphi_5 - 0.3791\ \varphi_6 + 0.0930\ \varphi_7 - 0.2296\ \varphi_8 - 0.2717\ \varphi_9$ $\Phi_6 = -0.1361\ \varphi_1 - 0.3219\ \varphi_2 - 0.0550\ \varphi_3 + 0.3147\ \varphi_4 + 0.0964\ \varphi_5 - 0.3020\ \varphi_6 + 0.6060\ \varphi_7 - 0.5418\ \varphi_8 + 0.1206\ \varphi_9$ $\Phi_7 = 0.2253\ \varphi_1 + 0.4243\ \varphi_2 - 0.5317\ \varphi_3 + 0.1506\ \varphi_4 + 0.3688\ \varphi_5 - 0.5495\ \varphi_6 - 0.1184\ \varphi_7 + 0.0508\varphi_8 - 0.0964\ \varphi_9$ $\Phi_8 = \ldots\ldots$

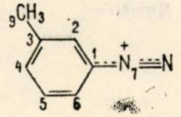
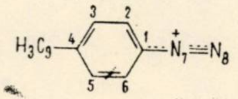
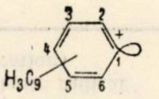
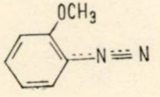
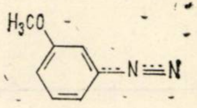
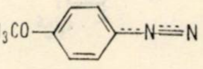
2b 	17.072	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.613\beta$	$\Phi_1 = 0.4113\,\varphi_1 + 0.2195\,\varphi_2 + 0.1623\,\varphi_3 + 0.1075\,\varphi_4 + 0.1187\,\varphi_5 + 0.2028\,\varphi_6 + 0.6527\,\varphi_7 + 0.4787\,\varphi_8 + 0.1852\varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 2.313\beta$	$\Phi_2 = 0.0301\,\varphi_1 - 0.1460\,\varphi_2 - 0.3677\,\varphi_3 - 0.2025\,\varphi_4 - 0.1008\,\varphi_5 - 0.0305\,\varphi_6 + 0.2462\,\varphi_7 + 0.2316\,\varphi_8 - 0.8223\,\varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.734\beta$	$\Phi_3 = 0.2837\,\varphi_1 + 0.2551\,\varphi_2 + 0.1586\,\varphi_3 + 0.3445\,\varphi_4 + 0.4388\,\varphi_5 + 0.4166\,\varphi_6 - 0.1796\,\varphi_7 - 0.3707\,\varphi_8 - 0.4181\,\varphi_9$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 1.053\beta$	$\Phi_4 = 0.4512\,\varphi_1 + 0.3754\,\varphi_2 - 0.0558\,\varphi_3 - 0.4743\,\varphi_4 - 0.4436\,\varphi_5 + 0.0072\,\varphi_6 + 0.0925\,\varphi_7 - 0.4694\,\varphi_8 + 0.0413\,\varphi_9$
		$\varepsilon_5 = \alpha + 0.823\beta$	$\Phi_5 = -0.1233\,\varphi_1 + 0.4622\,\varphi_2 + 0.5036\,\varphi_3 + 0.2626\,\varphi_4 - 0.2875\,\varphi_5 - 0.4992\,\varphi_6 - 0.0644\,\varphi_7 + 0.1508\,\varphi_8 - 0.2995\,\varphi_9$
		$\varepsilon_6 = \alpha + 0.178\beta$	$\Phi_6 = -0.0844\,\varphi_1 - 0.3043\,\varphi_2 + 0.0301\,\varphi_3 + 0.3238\,\varphi_4 - 0.0275\,\varphi_5 - 0.3189\,\varphi_6 + 0.6082\,\varphi_7 - 0.5674\,\varphi_8 - 0.0116\,\varphi_9$
		$\varepsilon_7 = \alpha - 1.059\beta$	$\Phi_7 = -0.1933\,\varphi_1 + 0.4877\,\varphi_2 - 0.3355\,\varphi_3 - 0.2551\,\varphi_4 + 0.6119\,\varphi_5 - 0.3928\,\varphi_6 + 0.1026\,\varphi_7 - 0.04433\,\varphi_8 + 0.0766\,\varphi_9$
2c 	17.140	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.609\beta$	$\Phi_1 = 0.4121\,\varphi_1 + 0.2072\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.1285\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.1282\,\varphi_4 + 0.6608\,\varphi_7 + 0.4862\,\varphi_8 + 0.1473\,\varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 2.325\beta$	$\Phi_2 = 0.0310\,\varphi_1 - 0.0706\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0.1953\,(\varphi_3 + \varphi_5) - 0.3834\,\varphi_4 + 0.2133\,\varphi_7 + 0.1984\,\varphi_8 - 0.8252\,\varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.718\beta$	$\Phi_3 = 0.3205\,\varphi_1 + 0.3712\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.3171\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.1736\,\varphi_4 - 0.1919\,\varphi_7 - 0.4102\,\varphi_8 - 0.4305\,\varphi_9$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 1.000\beta$	$\Phi_4 = 0.500\,(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$
		$\varepsilon_5 = \alpha + 0.918\beta$	$\Phi_5 = 0.4515\,\varphi_1 + 0.1214\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0.3482\,(\varphi_3 + \varphi_5) - 0.4264\,\varphi_4 + 0.1657\,\varphi_7 - 0.4989\,\varphi_8 + 0.2754\,\varphi_9$
		$\varepsilon_6 = \alpha + 0.132\beta$	$\Phi_6 = -0.1339\,\varphi_1 - 0.3094\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.0940\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.3204\,\varphi_4 + 0.6031\,\varphi_7 - 0.5405\,\varphi_8 - 0.1194\,\varphi_9$
		$\varepsilon_7 = \alpha - 1.000\beta$	$\Phi_7 = 0.500\,(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$
"2" 	11.964	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.356\beta$	$\Phi_1 = 0.1360\,\varphi_1 + 0.1603\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.2416\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.4091\,\varphi_4 + 0.8037\,\varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 1.818\beta$	$\Phi_2 = 0.4605\,\varphi_1 + 0.4186\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.3004\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.1276\,\varphi_4 - 0.4906\,\varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.000\beta$	$\Phi_3 = 0.500\,(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 0.808\beta$	$\Phi_4 = 0.5389\,\varphi_1 + 0.2178\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0.3628\,(\varphi_3 + \varphi_5) - 0.5111\,\varphi_4 + 0.3003\,\varphi_9$
		$\varepsilon_5 = \alpha - 1.000\beta$	$\Phi_5 = 0.500\,(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$

Table 1 a (continued)

Compound or "methylenic radical" (cation)	E_π (β units)	Energy of molecular orbital	Molecular orbitals
3a 	17.440	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.685\beta$	$\Phi_1 = 0.4084\,\varphi_1 + 0.3948\,\varphi_2 + 0.1691\,\varphi_3 + 0.1043\,\varphi_4 + 0.1109\,\varphi_5 + 0.1934\,\varphi_6 + 0.5532\,\varphi_7 + 0.3855\,\varphi_8 + 0.4086\,\varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 2.333\beta$	$\Phi_2 = 0.0703\,\varphi_1 - 0.2970\,\varphi_2 - 0.1620\,\varphi_3 - 0.0809\,\varphi_4 - 0.0266\,\varphi_5 + 0.0187\,\varphi_6 + 0.4424\,\varphi_7 + 0.4086\,\varphi_8 - 0.7144\,\varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.765\beta$	$\Phi_3 = -0.2041\,\varphi_1 - 0.1201\,\varphi_2 - 0.3235\,\varphi_3 - 0.4510\,\varphi_4 - 0.4727\,\varphi_5 - 0.3834\,\varphi_6 + 0.1432\,\varphi_7 + 0.2779\,\varphi_8 + 0.4095\,\varphi_9$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 1.057\beta$	$\Phi_4 = 0.4807\,\varphi_1 + 0.0571\,\varphi_2 - 0.3873\,\varphi_3 - 0.4665\,\varphi_4 - 0.1058\,\varphi_5 + 0.3547\,\varphi_6 + 0.0963\,\varphi_7 - 0.4993\,\varphi_8 - 0.0484\,\varphi_9$
		$\varepsilon_5 = \alpha + 0.880\beta$	$\Phi_5 = 0.1690\,\varphi_1 + 0.4590\,\varphi_2 + 0.4511\,\varphi_3 - 0.0621\,\varphi_4 - 0.5058\,\varphi_5 - 0.3828\,\varphi_6 + 0.0725\,\varphi_7 - 0.1958\,\varphi_8 - 0.3278\,\varphi_9$
		$\varepsilon_6 = \alpha + 0.154\beta$	$\Phi_6 = -0.1113\,\varphi_1 - 0.3174\,\varphi_2 - 0.0159\,\varphi_3 + 0.3149\,\varphi_4 + 0.0643\,\varphi_5 - 0.3050\,\varphi_6 + 0.6053\,\varphi_7 - 0.5522\,\varphi_8 + 0.1375\,\varphi_9$
		$\varepsilon_7 = \alpha - 1.028\beta$	$\Phi_7 = 0.0556\,\varphi_1 + 0.4876\,\varphi_2 - 0.5022\,\varphi_3 + 0.0285\,\varphi_4 + 0.4730\,\varphi_5 - 0.5145\,\varphi_6 - 0.0302\,\varphi_7 + 0.0133\,\varphi_8 - 0.1288\,\varphi_9$
3b 		$\varepsilon_5 = \alpha + 0.884\beta$ $\varepsilon_6 = \alpha + 0.178\beta$	
3c 	17.438	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.625\beta$	$\Phi_1 = 0.3953\,\varphi_1 + 0.2136\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.1653\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.2203\,\varphi_4 + 0.6105\,\varphi_7 + 0.4440\,\varphi_8 + 0.2820\,\varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 2.437\beta$	$\Phi_2 = 0.1147\,\varphi_1 - 0.0265\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0.1792\,(\varphi_3 + \varphi_5) - 0.4104\,\varphi_4 + 0.3325\,\varphi_7 + 0.2801\,\varphi_8 - 0.7508\,\varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.711\beta$	$\Phi_3 = 0.3215\,\varphi_1 + 0.3693\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.3106\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.1622\,\varphi_4 - 0.1885\,\varphi_7 - 0.4084\,\varphi_8 - 0.4497\,\varphi_9$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 1.000\beta$	$\Phi_4 = 0.500\,(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$
		$\varepsilon_5 = \alpha + 0.946\beta$	$\Phi_5 = 0.4458\,\varphi_1 + 0.1363\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0.3169\,(\varphi_3 + \varphi_5) - 00.4361\,\varphi_4 + 0.1493\,\varphi_7 - 0.4912\,\varphi_8 + 0.3310\,\varphi_9$
		$\varepsilon_6 = \alpha + 0.153\beta$	$\Phi_6 = -0.1115\,\varphi_1 - 0.3100\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.0639\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.3198\,\varphi_4 + 0.6029\,\varphi_7 - 0.5497\,\varphi_8 - 0.1385\,\varphi_9$
		$\varepsilon_7 = \alpha - 1.000\beta$	$\Phi_7 = 0.500\,(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$

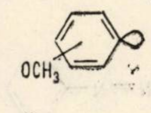
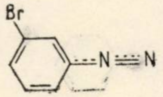
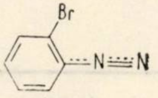
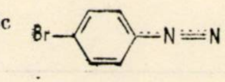
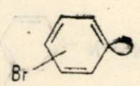
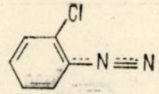
"3" 	12.292	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.483\beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 1.810\beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 1.000\beta$ $\varepsilon_4 = \alpha + 0.853\beta$ $\varepsilon_5 = \alpha - 1.000\beta$	$\Phi_1 = 0.1190\ \varphi_1 + 0.1478\ (\varphi_2 + \varphi_6) + 0.2480\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.4681\ \varphi_4 + 0.7746\ \varphi_9$ $\Phi_2 = 0.4642\ \varphi_1 + 0.4202\ (\varphi_2 + \varphi_6) + 0.2965\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.1166\ \varphi_4 - 0.4919\ \varphi_9$ $\Phi_3 = 0.500\ (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$ $\Phi_4 = 0.5293\ \varphi_1 + 0.2259\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.3365\ (\varphi_3 + \varphi_5) - 0.5130\ \varphi_4 + 0.3580\ \varphi_9$ $\Phi_5 = 0.500\ (\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$
4a 	16.240	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.611\beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 1.927\beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 1.540\beta$ $\varepsilon_4 = \alpha + 1.061\beta$ $\varepsilon_5 = \alpha + 0.981\beta$ $\varepsilon_6 = \alpha + 0.182\beta$ $\varepsilon_7 = \alpha - 0.984\beta$	$\Phi_1 = 0.4203\ \varphi_1 + 0.2219\ \varphi_2 + 0.1188\ \varphi_3 + 0.0884\ \varphi_4 + 0.1119\varphi_5 + 0.2039\ \varphi_6 + 0.6715\ \varphi_7 + 0.4935\ \varphi_8 + 0.0599\ \varphi_9$ $\Phi_2 = 0.2107\ \varphi_1 + 0.3764\ \varphi_2 + 0.3979\ \varphi_3 + 0.3906\ \varphi_4 + 0.3549\ \varphi_5 + 0.2934\ \varphi_6 - 0.2638\ \varphi_7 - 0.3894\ \varphi_8 + 0.2642\ \varphi_9$ $\Phi_3 = -0.0416\ \varphi_1 + 0.1212\ \varphi_2 - 0.0565\ \varphi_3 - 0.2081\ \varphi_4 - 0.2640\ \varphi_5 - 0.1985\ \varphi_6 + 0.0132\ \varphi_7 + 0.0132\ \varphi_8 + 0.9087\ \varphi_9$ $\Phi_4 = 0.4922\ \varphi_1 + 0.1476\ \varphi_2 - 0.3200\ \varphi_3 - 0.4872\ \varphi_4 - 0.1969\ \varphi_5 + 0.2782\ \varphi_6 + 0.0964\ \varphi_7 - 0.5104\ \varphi_8 - 0.1009\ \varphi_9$ $\Phi_5 = 0.0540\ \varphi_1 + 0.4911\ \varphi_2 + 0.4639\ \varphi_3 - 0.0360\ \varphi_4 - 0.4992\ \varphi_5 - 0.4538\ \varphi_6 + 0.0156\ \varphi_7 - 0.0156\ \varphi_8 - 0.2839\ \varphi_9$ $\Phi_6 = -0.0804\ \varphi_1 - 0.3103\ \varphi_2 + 0.0338\ \varphi_3 + 0.3164\ \varphi_4 + 0.0236\ \varphi_5 - 0.3121\ \varphi_6 + 0.6078\ \varphi_7 - 0.5689\ \varphi_8 + 0.0706\ \varphi_9$ $\Phi_7 = -0.0271\ \varphi_1 + 0.5005\ \varphi_2 - 0.4973\ \varphi_3 - 0.0111\ \varphi_4 + 0.5082\ \varphi_5 - 0.4890\ \varphi_6 + 0.0152\ \varphi_7 - 0.0068\ \varphi_8 - 0.0604\ \varphi_9$
4b 	16.284	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.605\beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 1.945\beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 1.553\beta$ $\varepsilon_4 = \alpha + 1.059\beta$ $\varepsilon_5 = \alpha + 0.980\beta$ $\varepsilon_6 = \alpha + 0.179\beta$ $\varepsilon_7 = \alpha - 0.908\beta$	$\Phi_1 = 0.4169\ \varphi_1 + 0.2071\ \varphi_2 + 0.1228\ \varphi_3 + 0.0904\ \varphi_4 + 0.1127\ \varphi_5 + 0.2033\ \varphi_6 + 0.6755\ \varphi_7 + 0.4985\ \varphi_8 + 0.0333\ \varphi_9$ $\Phi_2 = 0.1836\ \varphi_1 + 0.3265\ \varphi_2 + 0.4514\ \varphi_3 + 0.4152\ \varphi_4 + 0.3561\ \varphi_5 + 0.2775\ \varphi_6 - 0.2469\ \varphi_7 - 0.3552\ \varphi_8 + 0.3043\ \varphi_9$ $\Phi_3 = 0.1677\ \varphi_1 + 0.0505\ \varphi_2 - 0.0905\ \varphi_3 + 0.0885\ \varphi_4 + 0.2259\ \varphi_5 + 0.2572\ \varphi_6 - 0.0510\ \varphi_7 - 0.1820\ \varphi_8 - 0.8946\ \varphi_9$ $\Phi_4 = 0.4820\ \varphi_1 + 0.2846\ \varphi_2 - 0.1805\ \varphi_3 - 0.4946\ \varphi_4 - 0.3435\ \varphi_5 + 0.1307\ \varphi_6 + 0.0953\ \varphi_7 - 0.5002\ \varphi_8 + 0.1229\ \varphi_9$ $\Phi_5 = -0.0519\ \varphi_1 + 0.4614\ \varphi_2 + 0.5043\ \varphi_3 + 0.0701\ \varphi_4 - 0.4356\ \varphi_5 - 0.4972\ \varphi_6 - 0.0151\ \varphi_7 + 0.0560\ \varphi_8 - 0.2912\ \varphi_9$ $\Phi_6 = -0.0841\ \varphi_1 - 0.3128\ \varphi_2 + 0.0282\ \varphi_3 + 0.3170\ \varphi_4 + 0.0284\ \varphi_5 - 0.3119\ \varphi_6 + 0.6097\ \varphi_7 - 0.5691\ \varphi_8 - 0.0064\ \varphi_9$ $\Phi_7 = 0.0265\ \varphi_1 + 0.4966\ \varphi_2 - 0.5149\ \varphi_3 + 0.0427\ \varphi_4 + 0.4730\ \varphi_5 - 0.5078\ \varphi_6\ 0.0148\varphi_7 + 0.0066\ \varphi_8 + 0.0622\ \varphi_8$

Table 1 a (continued)

Compound or "methylenic radical" (cation)	E_π (β units)	Energy of molecular orbital	Molecular orbitals
4c 	16.296	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.604\beta$	$\Phi_1 = 0.4165\,\varphi_1 + 0.2040\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.1147\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.0947\,\varphi_4 + 0.6766\,\varphi_7 + 0.4996\,\varphi_8 + 0.0257\,\varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 1.951\beta$	$\Phi_2 = 0.1737\,\varphi_1 + 0.2893\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.3907\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.4731\,\varphi_4 - 0.2396\,\varphi_7 - 0.3417\,\varphi_8 + 0.3147\,\varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.552\beta$	$\Phi_3 = 0.2176\,\varphi_1 + 0.1979\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.0840\,(\varphi_3 + \varphi_5) - 0.0700\,\varphi_4 - 0.0643\,\varphi_7 - 0.2352\,\varphi_8 - 0.8921\,\varphi_9$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 1.041\beta$	$\Phi_4 = 0.4673\,\varphi_1 + 0.1921\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0.2673\,(\varphi_3 + \varphi_5) - 0.4703\,\varphi_4 + 0.1022\,\varphi_7 - 0.4886\,\varphi_8 + 0.3073\,\varphi_9$
		$\varepsilon_5 = \alpha + 1.000\beta$	$\Phi_5 = 0.5000\,(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$
		$\varepsilon_6 = \alpha + 0.182\beta$	$\Phi_6 = -0.0803\,\varphi_1 - 0.3113\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.0237\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.3156\,\varphi_4 + 0.6081\,\varphi_7 - 0.5692\,\varphi_8 - 0.0789\,\varphi_9$
		$\varepsilon_7 = \alpha - 1.000\beta$	$\Phi_7 = 0.500\,(\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$
"4" 	11.134	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.050\beta$	$\Phi_1 = 0.3651\,\varphi_1 + 0.3743\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.4022\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.4502\,\varphi_4 + 0.2455\,\varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 1.541\beta$	$\Phi_2 = 0.2566\,\varphi_1 + 0.1977\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.0479\,(\varphi_3 + \varphi_5) - 0.1238\,\varphi_4 + 0.9143\,\varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.000\beta$	$\Phi_3 = 0.5000\,(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 0.976\beta$	$\Phi_4 = 0.5463\,\varphi_1 + 0.2666\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0.2860\,(\varphi_3 + \varphi_5) - 0.5459\,\varphi_4 + 0.3126\,\varphi_9$
		$\varepsilon_5 = \alpha - 0.998\beta$	$\Phi_5 = 0.5740\,\varphi_1 - 0.2808\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0.2990\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.5736\,\varphi_4 - 0.0694\,\varphi_9$
5a 	17.256	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.620\beta$	$\Phi_1 = 0.4208\,\varphi_1 + 0.2423\,\varphi_2 + 0.1274\,\varphi_3 + 0.0916\,\varphi_4 + 0.1126\,\varphi_5 + 0.2036\,\varphi_6 + 0.6568\,\varphi_7 + 0.4792\,\varphi_8 + 0.1562\,\varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 2.138\beta$	$\Phi_2 = 0.0572\,\varphi_1 + 0.2916\,\varphi_2 + 0.2026\,\varphi_3 + 0.1481\,\varphi_4 + 0.1008\,\varphi_5 + 0.0738\,\varphi_6 - 0.2431\,\varphi_7 - 0.2734\,\varphi_8 + 0.8373\,\varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.822\beta$	$\Phi_3 = -0.2044\,\varphi_1 - 0.2079\,\varphi_2 - 0.3411\,\varphi_3 - 0.4137\,\varphi_4 - 0.4129\,\varphi_5 - 0.3387\,\varphi_6 + 0.1741\,\varphi_7 + 0.3041\,\varphi_8 + 0.4684\,\varphi_9$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 1.062\beta$	$\Phi_4 = -0.4944\,\varphi_1 - 0.1657\,\varphi_2 + 0.3067\,\varphi_3 + 0.4915\,\varphi_4 + 0.2152\,\varphi_5 - 0.2630\,\varphi_6 - 0.0964\,\varphi_7 + 0.5125\,\varphi_8 + 0.0707\,\varphi_9$
		$\varepsilon_5 = \alpha + 0.985\beta$	$\Phi_5 = -0.0452\,\varphi_1 - 0.5007\,\varphi_2 - 0.4770\,\varphi_3 + 0.0307\,\varphi_4 + 0.5073\,\varphi_5 + 0.4690\,\varphi_6 - 0.0129\,\varphi_7 + 0.0486\,\varphi_8 + 0.1973\,\varphi_9$
		$\varepsilon_6 = \alpha + 0.180\beta$	$\Phi_6 = -0.0826\,\varphi_1 - 0.3111\,\varphi_2 + 0.0304\,\varphi_3 + 0.3166\,\varphi_4 + 0.0265\,\varphi_5 - 0.3118\,\varphi_6 + 0.6081\,\varphi_7 - 0.5682\,\varphi_8 + 0.0684\,\varphi_9$
		$\varepsilon_7 = \alpha - 0.988\beta$	$\Phi_7 = -0.0200\,\varphi_1 + 0.5001\,\varphi_2 - 0.4974\,\varphi_3 - 0.0084\,\varphi_4 + 0.5058\,\varphi_5 - 0.4915\,\varphi_6 + 0.0112\,\varphi_7 - 0.0050\,\varphi_8 - 0.0669\,\varphi_9$

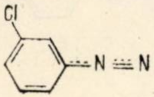
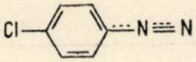
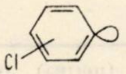
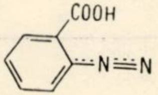
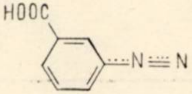
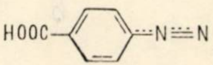
5b 	17.256	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.608\beta$	$\Phi_1 = 0.4161\ \varphi_1 + 0.2124\ \varphi_2 + 0.1378\ \varphi_3 + 0.0971\ \varphi_4 + 0.1153\ \varphi_5 + + 0.2037\ \varphi_6 + 0.6691\ \varphi_7 + 0.4926\ \varphi_8 + 0.0906\ \varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 2.172\beta$	$\Phi_2 = 0.0308\ \varphi_1 + 0.1781\ \varphi_2 + 0.3560\ \varphi_3 + 0.2294\ \varphi_4 + 0.1422\ \varphi_5 + + 0.0797\ \varphi_6 - 0.1908\ \varphi_7 - 0.2068\ \varphi_8 + 0.8260\ \varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.802\beta$	$\Phi_3 = -0.2386\ \varphi_1 - 0.2705\ \varphi_2 - 0.2490\ \varphi_3 - 0.3548\ \varphi_4 - 0.3906\ \varphi_5 - - 0.3491\ \varphi_6 + 0.1896\ \varphi_7 + 0.3433\ \varphi_8 + 0.5038\ \varphi_9$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 1.061\beta$	$\Phi_4 = -0.4875\ \varphi_1 - 0.2679\ \varphi_2 + 0.2034\ \varphi_3 + 0.4979\ \varphi_4 + 0.3247\ \varphi_5 - - 0.1535\ \varphi_6 - 0.0957\ \varphi_7 + 0.5056\ \varphi_8 - 0.0866\ \varphi_9$
		$\varepsilon_5 = \alpha + 0.985\beta$	$\Phi_5 = 0.0439\ \varphi_1 - 0.4755\ \varphi_2 - 0.5122\ \varphi_3 - 0.0585\ \varphi_4 + 0.4546\ \varphi_5 + + 0.5062\ \varphi_6 + 0{\cdot}0125\varphi_7 - 0.0472\ \varphi_8 + 0.2018\ \varphi_9$
		$\varepsilon_6 = \alpha + 0.179\beta$	$\Phi_6 = -0.0841\ \varphi_1 - 0.3125\ \varphi_2 + 0.0283\ \varphi_3 + 0.3172\ \varphi_4 + 0.0284\ \varphi_5 - - 0.3122\ \varphi_6 + 0.6097\ \varphi_7 - 0.5690\ \varphi_8 - 0.0062\ \varphi_9$
		$\varepsilon_7 = \alpha - 0.988\beta$	$\Phi_7 = 0.0197\ \varphi_1 + 0.4970\ \varphi_2 - 0.5109\ \varphi_3 + 0.0314\ \varphi_4 + 0.4798\ \varphi_5 - - 0.5055\ \varphi_6 - 0.0110\ \varphi_7 + 0.0049\ \varphi_8 + 0.0684\ \varphi_9$
5c 	17.258	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.606\beta$	$\Phi_1 = 0.4157\ \varphi_1 + 0.2055\ (\varphi_2 + \varphi_6) + 0.1199\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.1070\ \varphi_4 + + 0.6721\ \varphi_7 + 0.4957\ \varphi_8 + 0.0706\ \varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 2.181\beta$	$\Phi_2 = 0.0247\ \varphi_1 + 0.1131\ (\varphi_2 + \varphi_6) + 0.2221\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.3712\ \varphi_4 - - 0.1724\ \varphi_7 - 0.1852\ \varphi_8 + 0.8206\ \varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.794\beta$	$\Phi_3 = -0.2530\ \varphi_1 - 0.3248\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.2397\ (\varphi_3 + \varphi_5) - 0.2668\ \varphi_4 + + 0.1956\ \varphi_7 + 0.3595\ \varphi_8 + 0.5186\ \varphi_9$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 1.048\beta$	$\Phi_4 = -0.4819\ \varphi_1 - 0.2016\ (\varphi_2 + \varphi_6) + 0.2707\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.4852\ \varphi_4 - - 0.1017\ \varphi_7 + 0.5025\ \varphi_8 - 0.2038\ \varphi_9$
		$\varepsilon_5 = \alpha + 1.000\beta$	$\Phi_5 = 0.5000\ (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$
		$\varepsilon_6 = \alpha + 0.180\beta$	$\Phi_6 = -0.0825\ \varphi_1 - 0.3115\ (\varphi_2 + \varphi_6) + 0.0265\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.3163\ \varphi_4 + + 0.6082\ \varphi_7 - 0.5683\ \varphi_8 - 0.0695\ \varphi_9$
		$\varepsilon_7 = \alpha - 1.000\beta$	$\Phi_7 = 0.5000\ (\varphi_2 - \varphi_3 + \varphi_5 - \varphi_6)$
"5" 	12.150	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.216\beta$	$\Phi_1 = 0.1905\ \varphi_1 + 0.2111\ (\varphi_2 + \varphi_6) + 0.2773\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.4033\ \varphi_4 + + 0.7471\ \varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 1.878\beta$	$\Phi_2 = 0.3836\ \varphi_1 + 0.3602\ (\varphi_2 + \varphi_6) + 0.2928\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.1896\ \varphi_4 - -0.6212\ \varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.000\beta$	$\Phi_3 = 0.5000\ (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 0.981\beta$	$\Phi_4 = 0.5614\varphi_1 + 0.2754\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.2912\ (\varphi_3 + \varphi_5) - 0.5611\ \varphi_4 + +0.2203\ \varphi_9$
		$\varepsilon_5 = \alpha - 0.985\beta$	$\Phi_5 = 0.5742\ \varphi_1 - 0.2827\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.2959\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.5740\ \varphi_4 - - 0{,}0769\ \varphi_9$

Table 1 a (continued)

Compound or "methylenic radical" (cation)	E_π (β units)	Energy of molecular orbital	Molecular orbitals
6a 	13.378	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.611\ \beta$	$\Phi_1 = 0.4205\ \varphi_1 + 0.2222\ \varphi_2 + 0.1190\ \varphi_3 + 0.0885\ \varphi_4 + 0.1120\ \varphi_5 + 0.2040\ \varphi_6 + 0.6718\ \varphi_7 + 0.4937\ \varphi_8 + 0.0506\ \varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 1.915\ \beta$	$\Phi_2 = -0.2203\ \varphi_1 - 0.3729\ \varphi_2 - 0.4091\ \varphi_3 + 0.4106\ \varphi_4 - 0.3773\ \varphi_5 - 0.3121\ \varphi_6 + 0.2630\ \varphi_7 + 0.3953\ \varphi_8 - 0.1060\ \varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.117\ \beta$	$\Phi_3 = -0.2969\ \varphi_1 - 0.5150\ \varphi_2 - 0.1148\ \varphi_3 + 0.3868\ \varphi_4 + 0.5468\ \varphi_5 + 0.2237\ \varphi_6 - 0.0403\ \varphi_7 + 0.3022\ \varphi_8 - 0.2043\ \varphi_9$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 1.046\ \beta$	$\Phi_4 = -0.3757\ \varphi_1 + 0.1897\ \varphi_2 + 0.5117\ \varphi_3 + 0.3456\ \varphi_4 - 0.1502\ \varphi_5 - 0.5027\ \varphi_6 - 0.0799\ \varphi_7 + 0.3920\ \varphi_8 + 0.0780\ \varphi_9$
		$\varepsilon_5 = \alpha + 0.229\ \beta$	$\Phi_5 = -0.0242\ \varphi_1 - 0.2773\ \varphi_2 + 0.1178\ \varphi_3 + 0.3043\ \varphi_4 - 0.0481\ \varphi_5 - 0.3154\ \varphi_6 + 0.5872\ \varphi_7 - 0.5752\ \varphi_8 - 0.1965\ \varphi_9$
		$\varepsilon_6 = \alpha - 0.610\ \beta$	$\Phi_6 = -0.2429\ \varphi_1 + 0.2356\ \varphi_2 - 0.4216\ \varphi_3 + 0.0217\ \varphi_4 + 0.4083\ \varphi_5 - 0.2710\ \varphi_6 + 0.1836\ \varphi_7 - 0.0987\ \varphi_8 + 0.6509\ \varphi_9$
6b 	13.398	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.605\ \beta$	$\Phi_1 = 0.4169\ \varphi_1 + 0.2072\ \varphi_2 + 0.1229\ \varphi_3 + 0.0905\ \varphi_4 + 0.1128\ \varphi_5 + 0.2033\ \varphi_6 + 0.6756\ \varphi_7 + 0.4986\ \varphi_8 + 0.0280\ \varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 1.929\ \beta$	$\Phi_2 = -0.2008\ \varphi_1 - 0.3387\ \varphi_2 - 0.4255\ \varphi_3 - 0.4316\ \varphi_4 - 0.3799\ \varphi_5 - 0.3011\ \varphi_6 + 0.2526\ \varphi_7 + 0.3722\ \varphi_8 - 0.1280\ \varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.124\ \beta$	$\Phi_3 = -0.3861\ \varphi_1 + 0.1158\ \varphi_2 + 0.5163\ \varphi_3 + 0.3016\ \varphi_4 - 0.1771\ \varphi_5 - 0.5008\ \varphi_6 - 0.0492\ \varphi_7 + 0.3922\ \varphi_8 + 0.2040\ \varphi_9$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 1.041\ \beta$	$\Phi_4 = -0.3290\ \varphi_1 - 0.4903\ \varphi_2 - 0.1815\ \varphi_3 + 0.3611\ \varphi_4 + 0.5575\ \varphi_5 + 0.2194\ \varphi_6 - 0.0718\ \varphi_7 + 0.3440\ \varphi_8 - 0.0748\ \varphi_9$
		$\varepsilon_5 = \alpha + 0.179\ \beta$	$\Phi_5 = -0.0838\ \varphi_1 - 0.3211\ \varphi_2 + 0.0263\ \varphi_3 + 0.3102\ \varphi_4 + 0.0292\ \varphi_5 - 0.3049\ \varphi_6 + 0.6110\ \varphi_7 - 0.5705\ \varphi_8 + 0.0195\ \varphi_9$
		$\varepsilon_6 = \alpha - 0.549\ \beta$	$\Phi_6 = -0.0800\ \varphi_1 - 0.4039\ \varphi_2 + 0.3017\ \varphi_3 - 0.3118\ \varphi_4 - 0.1305\ \varphi_5 + 0.3834\ \varphi_6 + 0.0643\ \varphi_7 - 0.0358\ \varphi_8 + 0.6876\ \varphi_9$
6c 	13.360	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.604\ \beta$	$\Phi_1 = 0.4165\ \varphi_1 + 0.2040\ (\varphi_2 + \varphi_6) + 0.1147\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.0947\ \varphi_4 + 0.6766\ \varphi_7 + 0.4997\ \varphi_8 + 0.0216\ \varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 1.933\ \beta$	$\Phi_2 = -0.1930\ \varphi_1 - 0.3105\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.4072\ (\varphi_3 + \varphi_5) - 00.4770\ \varphi_4 + 00.2477\ \varphi_7 + 0.3623\ \varphi_8 - 0.1347\ \varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.143\ \beta$	$\Phi_3 = -0.4986\ \varphi_1 - 0.2580\ (\varphi_2 + \varphi_6) + 0.2037\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.4909\ \varphi_4 - 0.0539\ \varphi_7 + 0.5044\ \varphi_8 + 0.1922\ \varphi_9$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 1.000\ \beta$	$\Phi_4 = 0.5000\ (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$
		$\varepsilon_5 = \alpha + 0.232\ \beta$	$\Phi_5 = -0.0213\ \varphi_1 - 0.2991\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.0480\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.2880\ \varphi_4 + 0.5933\ \varphi_7 - 0.5827\ \varphi_8 + 0.2035\ \varphi_9$
		$\varepsilon_6 = \alpha - 0.653\ \beta$	$\Phi_6 = 0.3460\ \varphi_1 + 0.0127\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.3543\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.2186\ \varphi_4 - 0.2512\ \varphi_7 + 0.1320\ \varphi_8 + 0.7074\ \varphi_9$

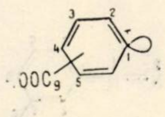
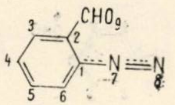
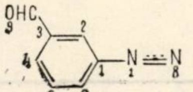
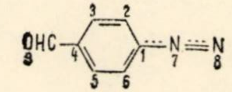
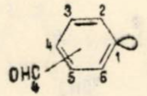
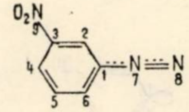
"6" 	8.222	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.040\,\beta$	$\Phi_1 = 0.3797\,\varphi_1 + 0.3874\,(\varphi_2 + \varphi_6) + 0.4107\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.4507\,\varphi_4 + 0.1226\,\varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 1.071\,\beta$	$\Phi_2 = 0.5744\,\varphi_1 + 0.3180\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0.2224\,(\varphi_3 + \varphi_5) - 0.5642\,\varphi_4 - 0.2249\,\varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.000\,\beta$	$\Phi_3 = 0.5000\,(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$
		$\varepsilon_4 = \alpha - 0.542\,\beta$	$\Phi_4 = 0.4145\,\varphi_1 - 0.1123\,(\varphi_2 + \varphi_6) - 0.3537\,(\varphi_3 + \varphi_5) + 0.3039\,\varphi_4 + 0.6785\,\varphi_9$
7a 	13.484	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.614\,\beta$	$\Phi_1 = 0.4219\,\varphi_1 + 0.2296\,\varphi_2 + 0.1222\,\varphi_3 + 0.0898\,\varphi_4 + 0.1126\,\varphi_5 + 0.2045\,\varphi_6 + 0.6688\,\varphi_7 + 0.4903\,\varphi_8 + 0.0624\,\varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 1.927\,\beta$	$\Phi_2 = -0.2166\,\varphi_1 - 0.3864\,\varphi_2 - 0.4089\,\varphi_3 - 0.4016\,\varphi_4 - 0.3650\,\varphi_5 - 0.3018\,\varphi_6 + 0.2708\,\varphi_7 + 0.4000\,\varphi_8 - 0.1324\,\varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.152\,\beta$	$\Phi_3 = -0.2291\,\varphi_1 - 0.5290\,\varphi_2 - 0.1487\,\varphi_3 + 0.3577\,\varphi_4 + 0.5607\,\varphi_5 + 0.2880\,\varphi_6 - 0.0227\,\varphi_7 + 0.2313\,\varphi_8 - 0.2517\,\varphi_9$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 1.049\,\beta$	$\Phi_4 = -0.4142\,\varphi_1 + 0.1236\,\varphi_2 + 0.4866\,\varphi_3 + 0.3870\,\varphi_4 + 0.0806\,\varphi_5 - 0.4715\,\varphi_6 - 0.0866\,\varphi_7 + 0.4315\,\varphi_8 + 0.0636\,\varphi_9$
		$\varepsilon_5 = \alpha + 0.251\,\beta$	$\Phi_5 = 0.0007\varphi_1 - 0.2572\,\varphi_2 + 0.1540\,\varphi_3 + 0.2957\,\varphi_4 - 0.0798\,\varphi_5 - 0.3158\,\varphi_6 + 0.5731\,\varphi_7 - 0.5735\,\varphi_8 - 0.2435\,\varphi_9$
		$\varepsilon_6 = \alpha - 0.496\,\beta$	$\Phi_6 = 0.2657\,\varphi_1 + 0.1520\,\varphi_2 - 0.4148\,\varphi_3 + 0.0539\,\varphi_4 + 0.3881\,\varphi_5 - 0.2465\,\varphi_6 + 0.2263\,\varphi_7 - 0.1296\,\varphi_8 + 0.6722\,\varphi_9$
7b 	13.510	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.606\,\beta$	$\Phi_1 = 0.4171\,\varphi_1 + 0.2091\,\varphi_2 + 0.1278\,\varphi_3 + 0.0927\,\varphi_4 + 0.1137\,\varphi_5 + 0.2037\,\varphi_6 + 0.6742\,\varphi_7 + 0.4972\,\varphi_8 + 0.0348\,\varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 1.946\,\beta$	$\Phi_2 = -0.1897\,\varphi_1 - 0.3384\,\varphi_2 - 0.4688\,\varphi_3 - 0.4303\,\varphi_4 - 0.3686\,\varphi_5 - 0.2869\,\varphi_6 + 0.2561\,\varphi_7 + 0.3680\,\varphi_8 - 0.1594\,\varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.159\,\beta$	$\Phi_3 = 0.3577\,\varphi_1 - 0.1397\,\varphi_2 - 0.5196\,\varphi_3 - 0.2359\,\varphi_4 + 0.2463\,\varphi_5 + 0.5213\,\varphi_6 + 0.0329\,\varphi_7 - 0.3607\,\varphi_8 - 0.2516\,\varphi_9$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 1.044\,\beta$	$\Phi_4 = -0.3658\,\varphi_1 - 0.4688\,\varphi_2 - 0.1239\,\varphi_3 + 0.3970\,\varphi_4 + 0.5385\,\varphi_5 + 0.1654\,\varphi_6 - 0.0785\,\varphi_7 + 0.3819\,\varphi_8 - 0.0639\,\varphi_9$
		$\varepsilon_5 = \alpha + 0.179\,\beta$	$\Phi_5 = -0.0836\,\varphi_1 - 0.3253\,\varphi_2 + 0.0253\,\varphi_3 + 0.3065\,\varphi_4 + 0.0296\,\varphi_5 - 0.3012\,\varphi_6 + 0.6116\,\varphi_7 - 0.5712\,\varphi_8 + 0.0259\,\varphi_9$
		$\varepsilon_6 = \alpha - 0.412\,\beta$	$\Phi_6 = -0.0622\,\varphi_1 - 0.4056\,\varphi_2 + 0.2294\,\varphi_3 - 0.3349\,\varphi_4 - 0.0914\,\varphi_5 + 0.3726\,\varphi_6 + 0.0587\,\varphi_7 - 0.0353\,\varphi_8 + 0.7176\,\varphi_9$

Table 1 a (continued)

Compound or "methylenic radical" (cation)	E_π (β units)	Energy of molecular orbital	Molecular orbitals
7c 	13.462	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.605\ \beta$	$\Phi_1 = 0.4165\ \varphi_1 + 0.2046\ (\varphi_2 + \varphi_6) + 0.1164\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.0987\ \varphi_4 + + 0.6756\ \varphi_7 + 0.4987\ \varphi_8 + 0.0269\ \varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 1.953\ \beta$	$\Phi_2 = -0.1795\ \varphi_1 - 0.2998\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.4059(\varphi_3 + \varphi_5) - 0.4928\ \varphi_4 + + 0.2491\ \varphi_7 + 0.3545\ \varphi_8 - 0.1672\ \varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.173\ \beta$	$\Phi_3 = -0.4984\ \varphi_1 - 0.2728\ (\varphi_2 + \varphi_6) + 0.1784\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.4821\ \varphi_4 - - 0.0387\ \varphi_7 + 0.5014\ \varphi_8 + 0.2317\ \varphi_9$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 1.000\ \beta$	$\Phi_4 = 0.5000\ (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$
		$\varepsilon_5 = \alpha + 0.255\ \beta$	$\Phi_5 = 0.0059\ \varphi_1 - 0.2903\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.0800\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.2699\ \varphi_4 + + 0.5821\ \varphi_7 - 0.5851\ \varphi_8 + 0.2543\ \varphi_9$
		$\varepsilon_6 = \alpha - 0.525\ \beta$	$\Phi_6 = 0.3319\ \varphi_1 + 0.0496\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.3580\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.1385\ \varphi_4 - - 0.2737\ \varphi_7 + 0.1542\ \varphi_8 + 0.7146\ \varphi_9$
"7" 	8.408	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.057\ \beta$	$\Phi_1 = 0.3683\ \varphi_1 + 0.3787\ (\varphi_2 + \varphi_6) + 0.4107\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.4659\ \varphi_4 + + 0.1521\ \varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 1.147\ \beta$	$\Phi_2 = 0.5729\ \varphi_1 + 0.3286\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.1960\ (\varphi_3 + \varphi_5) - 0.5534\ \varphi_4 - - 0.2697\ \varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.000\ \beta$	$\Phi_3 = 0.5000\ (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$
		$\varepsilon_4 = \alpha - 0.408\ \beta$	$\Phi_4 = 0.3999\ \varphi_1 - 0.0815\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.3667\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.2309\ \varphi_4 + +0.7103\ \varphi_9$
8a 	13.396	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.605\ \beta$	$\Phi_1 = 0.4169\ \varphi_1 + 0.2066\ \varphi_2 + 0.1214\ \varphi_3 + 0.0898\ \varphi_4 + 0.1125\ \varphi_5 + + 0.2032\ \varphi_6 + 0.6760\ \varphi_7 + 0.4990\ \varphi_8 + 0.0283\ \varphi_9$
		$\varepsilon_2 = \alpha + 1.925\ \beta$	$\Phi_2 = -0.2025\ \varphi_1 - 0.3382\ \varphi_2 - 0.4486\ \varphi_3 - 0.4311\ \varphi_4 - 0.3814\ \varphi_5 - - 0.3032\ \varphi_6 + 0.2515\ \varphi_7 + 0.3724\ \varphi_8 - 0.1350\ \varphi_9$
		$\varepsilon_3 = \alpha + 1.126\ \beta$	$\Phi_3 = -0.3818\ \varphi_1 + 0.1168\ \varphi_2 + 0.5134\ \varphi_3 + 0.2964\ \varphi_4 - 0.1796\ \varphi_5 - -0.4987\ \varphi_6 - 0.0481\ \varphi_7 + 0.3878\ \varphi_8 + 0.2355\ \varphi_9$
		$\varepsilon_4 = \alpha + 1.042\ \beta$	$\Phi_4 = -0.3327\ \varphi_1 - 0.4878\ \varphi_2 - 0.1754\ \varphi_3 + 0.3647\ \varphi_4 + 0.5553\ \varphi_5 + + 0.2137\ \varphi_6 - 0.0725\ \varphi_7 + 0.3478\ \varphi_8 - 0.0852\ \varphi_9$
		$\varepsilon_5 = \alpha + 0.179\ \beta$	$\Phi_5 = -0.0837\ \varphi_1 - 0.3243\ \varphi_2 + 0.0255\ \varphi_3 + 0.3073\ \varphi_4 + 0.0295\ \varphi_5 - - 0.3020\ \varphi_6 + 0.6113\ \varphi_7 - 0.5709\ \varphi_8 + 0.0309\ \varphi_9$
		$\varepsilon_6 = \alpha - 0.288\ \beta$	$\Phi_6 = -0.0370\ \varphi_1 - 0.3329\ \varphi_2 + 0.1329\ \varphi_3 - 0.2875\ \varphi_4 - 0.0500\ \varphi_5 + + 0.3019\ \varphi_6 + 0.0416\ \varphi_7 - 0.0270\ \varphi_8 + 0.8315\ \varphi_9$

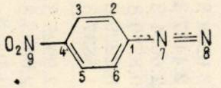
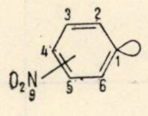
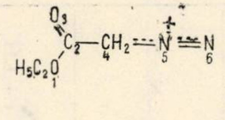
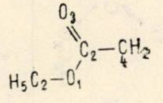
8b		13.356	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.604\ \beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 1.930\ \beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 1.144\ \beta$ $\varepsilon_4 = \alpha + 1.000\ \beta$ $\varepsilon_5 = \alpha + 0.248\ \beta$ $\varepsilon_6 = \alpha - 0.375\ \beta$	$\Phi_1 = 0.4165\ \varphi_1 + 0.2038\ (\varphi_2 + \varphi_6) + 0.1142\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.0936\ \varphi_4 + 0.6769\ \varphi_7 + 0.4999\ \varphi_8 + 0.0218\ \varphi_9$ $\Phi_2 = -0.1952\ \varphi_1 - 0.3118\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.4066\ (\varphi_3 + \varphi_5) - 0.4729\ \varphi_4 + 0.2469\ \varphi_7 + 0.3631\ \varphi_8 - 0.1421\ \varphi_9$ $\Phi_3 = -0.4957\ \varphi_1 - 0.2570\ (\varphi_2 + \varphi_6) + 0.2016\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.4877\ \varphi_4 - 0.0531\ \varphi_7 + 0.5013\ \varphi_8 + 0.2211\ \varphi_9$ $\Phi_4 = 0.5000\ (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$ $\Phi_5 = -0.0025\ \varphi_1 - 0.2887\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.0690\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.2716\ \varphi_4 + 0.5768\ \varphi_7 - 0.5755\ \varphi_8 + 0.2934\ \varphi_9$ $\Phi_6 = 0.2597\ \varphi_1 + 0.0799\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.2897\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.0288\ \varphi_4 - 0.2572\ \varphi_7 + 0.1583\ \varphi_8 + 0.8123\ \varphi_9$
"8"		8.292	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.037\ \beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 1.109\ \beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 1.000\ \beta$ $\varepsilon_4 = \alpha - 0.286\ \beta$	$\Phi_1 = 0.3816\ \varphi_1 + 0.3886\ (\varphi_2 + \varphi_6) + 0.4101\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.4467\ \varphi_4 + 0.1283\ \varphi_9$ $\Phi_2 = 0.5696\ \varphi_1 + 0.3159\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.2193\ (\varphi_3 + \varphi_5) - 0.5591\ \varphi_4 - 0.2593\ \varphi_9$ $\Phi_3 = 0.5000\ (\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$ $\Phi_4 = 0.3218\ \varphi_1 - 0.0460\ (\varphi_2 + \varphi_6) - 0.3086\ (\varphi_3 + \varphi_5) + 0.1344\ \varphi_4 + 0.8268\ \varphi_9$
9		18.810	$\varepsilon_1 = \alpha + 3.094\ \beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 2.566\ \beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 2.000\ \beta$ $\varepsilon_4 = \alpha + 1.745\ \beta$ $\varepsilon_5 = \alpha + 0.128\ \beta$ $\varepsilon_6 = \alpha - 1.033\ \beta$	
"9"		14.044	$\varepsilon_1 = \alpha + 3.022\ \beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 2.000\ \beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 2.000\ \beta$ $\varepsilon_4 = \alpha - 1.022\ \beta$	

Table 1 b

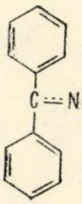
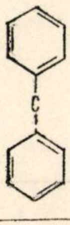
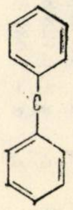
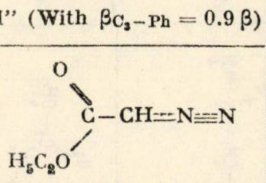
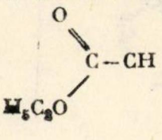
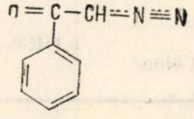
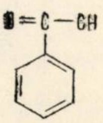
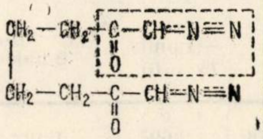
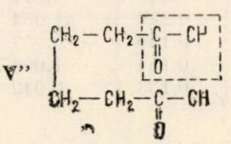
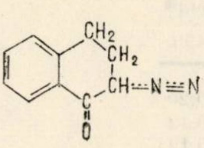
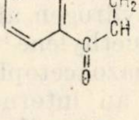
Compound or "methylenic radical"	E_π (β units)	Energy of molecular orbitals
I $CH_2 \cdots N \equiv N$	6.3946	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.4724\ \beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 0.7249\ \beta$ $\varepsilon_3 = \alpha - 0.6974\ \beta$
"I" CH_2	0.0000 [a])	$\varepsilon_0 = \alpha$
II 	22.9166	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.5588\ \beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 2.0500\ \beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 2.0000\ \beta$ $\varepsilon_4 = \alpha + 1.2776\ \beta$ $\varepsilon_5 = \varepsilon_6 = \varepsilon_7 = \alpha + 1.0000\ \beta$ $\varepsilon_8 = \alpha + 1.5719\ \beta$ $\varepsilon_9 = \alpha - 0.4450\ \beta$ $\varepsilon_{10} = \varepsilon_{11} = \varepsilon_{12} = \alpha - 1.0000\ \beta$ $\varepsilon_{13} = \alpha - 1.3720\ \beta$ $\varepsilon_{14} = \alpha - 2.0000\ \beta$ $\varepsilon_{15} = \alpha - 2.1413\ \beta$
"II" (singlet) 	17.3006	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.2361\ \beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 2.0000\ \beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 1.4142\ \beta$ $\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = \alpha + 1.0000\ \beta$ $\varepsilon_7 = \alpha$ $\varepsilon_8 = \varepsilon_9 = \varepsilon_{10} = \alpha - 1.0000\ \beta$ $\varepsilon_{11} = \alpha - 1.4142\ \beta$
"II" (triplet) 	17.4416	$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \alpha + 2.1010\ \beta$ $\varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \alpha + 1.2594\ \beta$ $\varepsilon_5 = \varepsilon_6 = \alpha + 1.0000\ \beta$ $\varepsilon_7 = \alpha$ $\varepsilon_8 = \varepsilon_9 = \alpha - 1.0000\ \beta$ $\varepsilon_{10} = \varepsilon_{11} = \alpha - 1.2594\ \beta$ $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{13} = \alpha - 2.1010\ \beta$
II (With $\beta_{C_3-Ph} = 0.9\ \beta$)		$\varepsilon_{LE} = \alpha - 0.368\ \beta$ $\varepsilon_{HO} = \alpha + 0.520\ \beta$
"II" (With $\beta_{C_3-Ph} = 0.9\ \beta$)		$\varepsilon_{LE} = \alpha - 1.000\ \beta$ $\varepsilon_{HO} = \alpha + 0.000\ \beta$
III  $(H_5C_2O)(O{=})C{-}CH \cdots N \equiv N$	16.6132	$\varepsilon_1 = \alpha + 3.0258\ \beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 2.4497\ \beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 2.0001\ \beta$ $\varepsilon_4 = \alpha + 0.8310\ \beta$ $\varepsilon_5 = \alpha - 0.2229\ \beta$ $\varepsilon_6 = \alpha - 1.5837\ \beta$
"III"  $(H_5C_2O)(O{=})C{-}CH$	10.9060	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.9925\ \beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 2.0005\ \beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 0.460\ \beta$ $\varepsilon_4 = \alpha - 1.4530\ \beta$

Table 1 b (continued)

Compound or "methylenic radical"	E_π (β units)	Energy of molecular orbitals
IV 	20.3420	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.9183\,\beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 2.4530\,\beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 1.9960\,\beta$ $\varepsilon_4 = \alpha + 1.0000\,\beta$ $\varepsilon_5 = \alpha + 0.8185\,\beta$ $\varepsilon_6 = \alpha - 0.1387\,\beta$ $\varepsilon_7 = \alpha - 0.9295\,\beta$ $\varepsilon_8 = \alpha - 1.0000\,\beta$ $\varepsilon_9 = \alpha - 1.5900\,\beta$ $\varepsilon_{10} = \alpha - 2.1134\,\beta$
"IV" 	14.8972	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.8831\,\beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 2.0011\,\beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 1.0800\,\beta$ $\varepsilon_4 = \alpha + 1.0000\,\beta$ $\varepsilon_5 = \alpha + 0.4844\,\beta$ $\varepsilon_6 = \alpha - 0.8335\,\beta$ $\varepsilon_7 = \alpha - 1.0000\,\beta$ $\varepsilon_8 = \alpha - 1.5097\,\beta$ $\varepsilon_9 = \alpha - 2.1054\,\beta$
V 	12.3048 b)	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.8609\,\beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 2.4375\,\beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 0.8540\,\beta$ $\varepsilon_4 = \alpha - 0.1541\,\beta$ $\varepsilon_5 = \alpha - 1.4984\,\beta$
"V" 	6.6858 b)	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.8136\,\beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 0.5293\,\beta$ $\varepsilon_3 = \alpha - 1.3429\,\beta$
VI 	20.6452	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.9556\,\beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 2.4420\,\beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 2.0000\,\beta$ $\varepsilon_4 = \alpha + 1.1158\,\beta$ $\varepsilon_5 = \alpha + 1.0000\,\beta$ $\varepsilon_6 = \alpha + 0.8092\,\beta$ $\varepsilon_7 = \alpha - 0.1328\,\beta$ $\varepsilon_8 = \alpha - 0.9088\,\beta$ $\varepsilon_9 = \alpha - 1.0000\,\beta$ $\varepsilon_{10} = \alpha - 1.6125\,\beta$ $\varepsilon_{11} = \alpha - 2.5620\,\beta$
"VI" 	14.9966	$\varepsilon_1 = \alpha + 2.9187\,\beta$ $\varepsilon_2 = \alpha + 2.0001\,\beta$ $\varepsilon_3 = \alpha + 1.1104\,\beta$ $\varepsilon_4 = \alpha + 1.0000\,\beta$ $\varepsilon_5 = \alpha + 0.4691\,\beta$ $\varepsilon_6 = \alpha - 0.7895\,\beta$ $\varepsilon_7 = \alpha - 1.0000\,\beta$ $\varepsilon_8 = \alpha - 1.5480\,\beta$ $\varepsilon_9 = \alpha - 2.1568\,\beta$

a) The difference ($DE^{\neq} - DE$) results, in this case, as the difference $E_\pi CH_2N_2 - E_\pi N{=}N$, the E_π radical being equal to zero.

b) Value for half a molecule.

The ε_{HO}-values for the considered "methylene radicals" are listed in the table 5. The "methylene radical" (more exactly cations) resulted by decomposition of diazonium salts have low ε_{HO} values. Their ground state must, therefore, be singlet in good agreement with their stabilization by addition to the nonbonded electron pairs of H_2O molecules with subsequent formation of phenols. The ε_{HO} values for the radicals resulted by decomposition of diazoderivatives are higher. Stabilization by hydrogen abstraction is predominant for them, especially for diphenylmethylene[14, 16] for which $\varepsilon_{HO} = \alpha$. The photochemical decomposition of diazoacetophenone gives the benzoylmethylene radical (C_6H_5COCH) with an intermediate ε_{HO}-value, ($\alpha + 0.484\ \beta$), and this can stabilize in two ways[16]: a) by

Table 2

Stability of diazoderivatives[3] *versus* ($DE^{\neq} - DE$) values

Compound	Properties				$DE^{\neq}$—DE
	Stability at 16°	Decomp. in boiling xylene	Decomp. by acids (eg. AcOH)	Colour	
I	explodes	—	very fast	dark yellow	1.8946
II	about a week	very quickly	very fast	red, with blue shade	1.1160
V	—	—	—	—	1.1190
IV	stable	moderate	very slow	yellow	1.1458
VI	—	—	—	—	1.1486
III	stable	slowly	very slow	yellow	1.2072

Table 3

Optical and photochemical properties of diazoderivatives

Compound	λ_{excit}		φ	ε_{LE} —β units ($\alpha = 0$)	ε_{LE}—ε_{HO} — β units
	mμ	cm^{-1}			
Diazomethane (I)[33]	220	45.000	1.00	0.697	1.422
Diazodiphenylmethane (II)[14]	288	34.622	0.79	0.445	1.017
Ethyl-diazoacetate (III)[29]	269	37.174	0.66	0.223	1.054
Diazoacetophenone (IV)[29]	294	34.013	0.46	0.139	0.957
(Bis-diazo) octan-2,7-dione (V)[29]	270	37.037	0.34	0.154	1.008
β-Diazo-α-keto-tetrahydronaphthalene (VI)[29]	326	30.675	0.12	0.133	0.942

Table 4

Solvent dependence of quantum yields for ethyl diazoacetate

Solvent	$\lambda_{excit.}$ (mμ) and quantum yield[5]				
	260	280	313	360	420
n—C_7H_{16}	1.11	1.02	0.54	0.31	0.20
C_2H_5OH	1.35	1.10	0.34	0.15	0.12
CH_3OH	1.42	1.10	0.37	0.14	0.12
H_2O	2.80	—	0.63	0.12	—

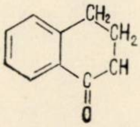
---

[33] P. E. Milligan and G. G. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1405 (1958).

hydrogen abstraction from solvent, in order to yield acetophenone, and b) by addition to nonbonded electron pairs of ROH molecules (with subsequent rearrangement of the intermediate cetocarbene, hydrogen bonded with the solvent's molecule), in order to yield esters.

Table 5

ε_{HO} – Values of the "methylenic radicals"

Radical	ε_{HOMO} value (β units)
CH_2	0.000
$(C_6H_5)_2CH$	0.000
$C_2H_5OOC \cdot CH$	0.460
	0.469
C_6H_5COCH	0.484
CH_2CH_2COCH | CH_2CH_2COCH	0.529
$CH_3—C_6H_4^+$	0.808
$CH_3O—C_6H_4^+$	0.853
$Br—C_6H_4^+$	0.976
$Cl—C_6H_4^+$	0.981
$C_6H_5^+$	1.000
$O_2N—C_6H_4^+$	1.000
$HOOC—C_6H_4^+$	1.000
$OHC—C_6H_4^+$	1.000
$C_2H_5OOC \cdot CH_2^+$	2.000

Revue Roumaine de Chimie, 12, 243–261 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 263–267 (1967)

L'ÉTUDE DES HÉTÉROPOLYCOMBINAISONS (h.p.c.) AVEC DU TUNGSTÈNE ET DU COBALT PAR RADIOÉLECTROPHORÈSE ET RADIOCHROMATOGRAPHIE

R. RIPAN et N. PASCU

Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj
str. Donath 59–65

Reçu le 21 octobre 1966

On a effectué une étude comparative et en parallèle, concernant le comportement en solution de la h.p.c. de tungstène et cobalt $[Co_2^{2+} W_{12}O_{42}]^{8-}$ et $[Co^{2+} W_{12}O_{40}]^{6-}$, par radioélectrophorèse et radiochromatographie ascendante sur papier en solution tampon de chlorure de sodium, eau, acide acétique et de chlorure de sodium et acide acétique, aux pH = 2,4 ; 2,67 ; 2,75 ; 6,7 ; 7,0 ; 9,0 et 10,27. On a établi le domaine de stabilité de la h.p.c. binucléaire de tungstène et cobalt compris entre le pH = 6,7 et 10,27 et de la h.p.c. mononucléaire, compris entre le pH = 2,4 et 10,27. On a mis en évidence la non-équivalence des deux atomes de cobalt des h.p.c. binucléaires.

Ces composés ont été synthétisés et étudiés pour la première fois par L. C. Baker et ses collaborateurs,[1–2] qui leur attribuent les formules suivantes :

I $[Co^{2+} O_6 \cdot Co^{2+} O_4W_{12}O_{32+n} H_{2n}]^{8-}$
II $[Co^{2+} O_6 Co^{3+} O_4 \cdot W_{12}O_{32+n}H_{2n}]^{7-}$
III $[Co^{2+}O_6 \cdot Si^{4+}O_4W_{12}O_{32+n} H_{2n}]^{6-}$
IV $[Co^{2+}O_4W_{12}O_{36}]^{6-}$
V $[Co^{2+}O_4 \cdot W_{12}O_{36}]^{5-}$

En état cristallin il apparaît que l'unité structurelle de base de ces combinaisons est la structure « Keggin ». Dans les combinaisons binucléaires, le cobalt oxydable est dans le tétraèdre central et le cobalt non oxydable dans une position octaédrique périphérique.

Yoichi Shimura et Ryutaro Tschuchida [4] ont démontré, par l'étude effectuée sur des spectres d'absorption en visible et ultra-violet, que l'ion central de cobalt (2+ ou 3+) est tétracoordiné.

---

[1] L. C. W. Baker et T. P. McCutcheon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4503 (1956).

[2] L. C. W. Baker et V. E. Simmons, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 4744 (1959).

[3] L. C. W. Baker et collaborateurs, Communication présentée au Congrès International, Stockholm, 1962.

[4] Y. Shimura et R. Tschuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 502 (1957).

R. Ripan et ses collaborateurs[5-10] ont étudié le comportement en solution aqueuse des h.p.c. de tungstène et de cobalt au moyen des méthodes physico-chimiques, apportant de nouvelles données structurelles confirmant la basicité, la stabilité en fonction du pH et la non-équivalence des deux atomes de cobalt.

Dans le présent ouvrage on a étudié parallèlement par radio-électrophorèse et radiochromatographie ascendante sur papier, le comportement de la h.p.c. binucléaire $[Co^{2+}\ Co^{2+}\ W_{12}O_{42}]\ (NH_4)_8$, marquée séparément avec ^{60}Co et ^{185}W, en solution tampon de chlorure de sodium, eau et acide acétique, en fonction du pH, dans le but d'établir le domaine de stabilité et la non-équivalence des atomes de cobalt.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

En vue d'effectuer l'étude proposée on a préparé les solutions tampon suivantes aux différents pH :

1. chlorure de sodium 0,05 M, amené aux pH = 6,7 ; 9,0 et 10,27 par une solution très diluée d'hydroxyde d'ammonium (0,01 M) ;
2. eau bidistillée, amenée au pH = 7,0 par une solution très diluée d'hydroxyde d'ammonium (0,01 M) ;
3. acide acétique 0,1 M, pH = 2,67 ;
4. chlorure de sodium 0,05 M, amené au pH = 2,4 par de l'acide acétique 0,2 M ;
5. chlorure de sodium 0,05 M, pH = 4,75.

Les déterminations du pH ont été effectuées au moyen d'une électrode de verre, avec un potentiomètre soviétique LP_5.

Ces solutions ont servi de milieu tampon dans les déterminations radio-électrophorétiques et comme développateurs dans les déterminations radiochromatographiques.

On a préparé ensuite la série des solutions à étudier de h.p.c. binucléaire avec du cobalt ($C = 10^{-3}M$) marqué séparément avec ^{60}Co et ^{185}W, correspondant à la série des solutions tampon, par dissolution à froid des monocristaux de complexes dans chacune d'entre elles.

Toutes les déterminations radio-électrophorétiques et, parallèlement celles radiochromatographiques ont été effectuées — à tour de rôle — aux pH des solutions tampon, en utilisant pour la charge des bandes de papier la solution de complexe, préparée au même pH dans le tampon respectif.

Pour toutes les déterminations on a utilisé du papier Whatman n° 1. La dimension des bandes de papier chromatographique utilisées est de : 2×35 cm pour les déterminations radio-électrophorétiques et 2×20 cm pour celles radiochromatographiques. Le chargement des bandes de papier a été effectué avec 0,02 ml et 0,04 ml de solution de complexe marqué. Pour les déterminations radio-électrophorétiques le chargement des bandes a été effectué au centre de la bande de papier et le point iso-électrique a été déterminé avec précision avec de la glucose.

Les déterminations radio-électrophorétiques ont été effectuées à l'aide d'une source de courant continu stabilisé.

Les radiophoréogrammes et radiochromatogrammes obtenus ont été mesurés à l'aide d'une installation automatique de radiochromatographie, composée des pièces suivantes : un

---

[5] R. Ripan, Gh. Marcu et I. Haiduc, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1**, 71 (1960)

[6] I. Haiduc, *Stud. Univ. Babeş Boylai, Chem.*, **1**, 77 (1960).

[7] R. Ripan et I. Todoruţ, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **14**, 9 (1963).

[8] R. Ripan et Al. Duca, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **12**, 199 (1964).

[9] R. Ripan et Al. Duca, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 3 (1963).

[10] R. Ripan et Gh. Marcu, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1**, 51 (1965).

radiochromatographe F. H. 452 muni d'une sonde de scintillation FH 421 à tête *bêta*, un compteur électronique FH 49 et un enregistreur potentiométrique FH 585.

1. *La radio-électrophorèse sur papier*

L'étude du comportement du dicobaltotungstate d'ammonium par radio-électrophorèse sur papier a été effectuée à tour de rôle avec toute la série de solutions tampon préparées aux pH = 4,7 ; 7,0 ; 9,0 ; 10,27 ; 4,75 ; 2,67 et 2,4. Les radiophoréogrammes du dicobaltotungstate d'ammonium obtenus sont donnés sur la figure 1.

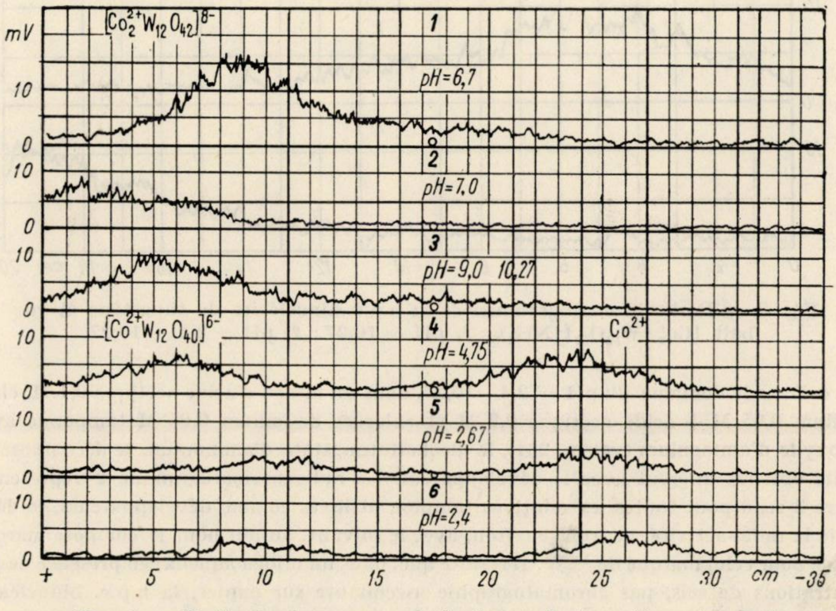


Fig. 1. — Radiophoréogrammes de la h.p.c. de tungstène et cobalt.

0, Point de chargement; *1*, NaCl 0,05 M; pH = 6,7; E = 2 000 V; *I* = 24 mA : temps d'exposition : 20'; *2*, H_2O; pH = 7,0; E = 2000 V; *I* = 30 mA; temps d'exposition; 40'; *3*, NaCl 0,05 M; pH = 9,0; E = 2000 V; *I* = 22 mA; temps d'expositon : 20'; *4*, NaCl 0,05 M; pH = 4,75; E = 2000 V; *I* = 35 mA; temps d'exposition 20'; *5*, CH_3COOH 0,1 M; pH = 2,67; E = 2000 V; *I* = 14 mA; temps d'exposition : 20'; *6*, NaCl 0,05 M + CH_3COOH 0,2 M; pH = 2,4; E = 2000 V; *I* = 14 mA; temps d'exposition : 20'.

a Dans l'intervalle de pH = 6,7—10,27, le dicobaltotungstate d'ammonium est stable, montrant le maximum de stabilité pour le pH = 7. Dans tous ces cas la migration du radical complexe a eu lieu vers l'anode positive comme il résulte des radiophoréogrammes *1*, *2* et *3* de la figure 1, qui rendent l'activité du composé unitaire marqué de ^{60}Co et ^{185}W.

b Entre les pH = 2,4 et 4,75, le dicobaltotungstate d'ammonium n'est pas stable et se décompose dans la combinaison mononucléaire $[Co^{2+}W_{12}O_{40}]^{6-}$, qui migre vers l'anode et l'ion de Co^{2+}, qui migre vers la cathode. Les radiophoréogrammes *4*, *5* et *6* de la figure 1, dans le cas de la h. p. c. binucléaire marquée de ^{60}Co, représentent la répartition égale de la radioactivité de l'anode et de la cathode. La surface des courbes d'activité de la région anode et cathode est égale et directement proportionnelle à la quantité de cobalt, c'est-à-dire Co :Co = 1. A l'anode on a mis en évidence tout le tungstène à côté de 1 cobalt dans le cas de la h.p.c. binucléaire marquée de ^{185}W. Il s'ensuit que les deux atomes de cobalt de la h.p.c. binucléaire sont non équivalents du point de vue structurel et que dans ce domaine de pH le composé binucléaire n'est pas stable, différant par cela de celui mononucléaire qui est stable.

2. *La radiochromatographie ascendante sur papier*

On a effectué parallèlement — en comparaison de l'étude du comportement de la h.p.c binucléaire avec cobalt par radio-électrophorèse — une étude par radiochromatographie ascendante, en utilisant comme développateurs les mêmes solutions tampon que celles ci-dessus mentionnées.

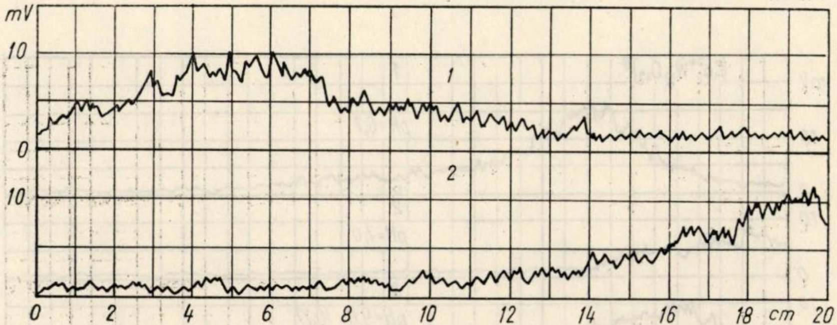


Fig. 2. — Radiochromatogrammes de la h.p.c. binucléaire de tungstène et cobalt $[Co_2^{2+}W_{12}O_{42}](NH_4)_8$. *1*, pH = 10,27 ; *2*, pH = 2,4 — 10,27.

a Dans le domaine du pH = 2,4—10,27, dans un milieu d'acide acétique 0,1 M, chlorure de sodium 0,05 M + acide acétique 0,2 M et chlorure de sodium 0,05 M tamponné avec de l'hydroxyde d'ammonium (voir p. 264), le dicobaltotungstate d'ammonium se décompose et les produits obtenus migrent avec le développateur. Le radiochromatogramme *2* représenté sur la figure 2 rend pour toutes les solutions tampon, utilisées comme développateurs, le déplacement de la radio-activité, de front environ, avec le solvant, autant pour le composé marqué de ^{60}Co, que pour celui marqué de ^{185}W. Il résulte que, dans un milieu aqueux, en présence de faibles concentrations de sels, par chromatographie ascendante sur papier, la h.p.c. binucléaire de tungstène et cobalt migre avec le solvant comme produit unitaire,[10] étant probablement soumis à un processus de dégradation.

b En utilisant comme révélateur le chlorure de sodium 0,05 M tamponné avec l'hydroxyde d'ammonium au pH = 10,27 (radiochromatogramme *1*, fig. 2), on observe que la h.p.c. binucléaire de tungstène et cobalt reste au start, manifestant de la stabilité, fait qui est confirmé aussi par la radio-électrophorèse sur papier à ce pH (fig. 1, courbe *2*).

DISCUSSIONS ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

L. C. Baker et ses collaborateurs[1-3] ont montré que les deux atomes de cobalt de la h.p.c. binucléaire se différencient au point de vue structurel, c'est-à-dire un cobalt facilement oxydable est tétracoordiné, fait confirmé aussi par d'autres chercheurs,[4] et l'autre cobalt inoxydable se trouve dans une position octaédrique périphérique.

R. Ripan et ses collaborateurs[5-10] par des études effectuées au moyen des méthodes polarographique, chromatographique sur papier et avec des échangeurs d'ions, apportent de nouvelles informations structurelles qui confirment la non-équivalence des deux atomes de cobalt, établissant l'intervalle de pH compris entre 6,5 et 7,5, dans lequel les h.p.c. binucléaires de tungstène et cobalt sont stables et complétant ainsi les études effectuées auparavant. Les auteurs [8] démontrent qu'au pH = 6, les combinaisons binucléaires passent en combinaisons mononucléaires, conformément au schéma donné par L. S. Baker et T. P. Mc. Cutcheon [1] :

$$[Co_2^{2+} \cdot W_{12}O_{42}]^{8-} \xrightarrow{4(H_3O)+} [Co^{2+} \cdot W_{12}O_{40}]^{6-} + Co^{2+} + 6H_2O.$$

On démontre de même que les combinaisons mononucléaires sont stables dans un large domaine de pH (1—11), fait confirmé aussi par nous au moyen de la radio-électrophorèse sur papier. En présence des ions de $(H_3O)^+$, les combinaisons binucléaires se transforment en combinaisons mononucléaires, fait prouvé aussi par nous par radio-électrophorèse dans l'intervalle de pH = 2,4—4,75. Par radiochromatographie ascendante sur papier, dans nos conditions de travail (pH = 2,4—10,27), la h.p.c. de tungstène et cobalt migre avec le solvant comme produit unitaire.

Les résultats obtenus par électrophorèse sur papier, illustrés dans le présent ouvrage, indiquent que le domaine de stabilité de ces combinaisons dans des conditions spéciales — employées par nous — est plus étendu et compris entre pH = 6,7 et 10,27.

Par radio-électrophorèse et radiochromatographie sur papier, au pH = 10,27, la h p.c. binucléaire de tungstène et cobalt manifeste de la stabilité.

CONCLUSIONS

1. On a établi que le domaine de stabilité de la h.p.c. binucléaire de tungstène et cobalt en solution aqueuse est compris entre les pH = = 6,7 et 10,27, en montrant un maximum de stabilité au pH = 7.

2. Les h.p.c. mononucléaires sont stables dans un large intervalle de pH compris entre 2,4 et 10,27, fait confirmé par radio-électrophorèse sur papier.

3. On a mis en évidence la non-équivalence des deux atomes de cobalt de la h.p.c. binucléaire.

4. Par radiochromatographie ascendante sur papier la h.p.c. de tungstène et cobalt montre dans les conditions spéciales de travail utilisées par nous, une stabilité relative dans le domaine de pH = de 2,4 jusqu'à 10,27.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 269–278 (1967)

COORDINATION COMPOUNDS OF Pt(II) AND Pt(IV) WITH BIGUANIDE DERIVATIVES. III

P. SPACU, CONSTANŢA GHEORGHIU and N. VLĂDESCU

Department of Inorganic Chemistry of the Faculty of Chemistry, Bucharest University, Splaiul Independenţei 89

Received November 8, 1966

The present paper is concerned with the results on the trend of platinum to form coordination compounds, on various valence stages, with some biguanide derivatives (morpholinebiguanide and β-phenylethylbiguanide). The following combinations have been obtained : $(HRBig)_2[PtX_4]$; $[Pt(RBigH)_2]X_2$; $(HRBig)_2[PtX_6]$ and $[Pt(RBigH)_2X_2]X_2$. Magnetochemical measurements, UV and IR absorption spectra have been performed with a view to characterizing these combinations.

The reference literature [1,2] mentions but roughly some indications on the obtainment of complex platinum combinations with biguanide.

Within the researches performed in our laboratory on the trend of platinum metals to form coordination compounds with some biguanide derivatives, we already showed, that, on various valence stages, platinum[3,4] is able to form various types of coordination compounds with paludrine as well as with dimethylbiguanide.

The present paper, a sequel of our concern, includes new contributions to the coordinating chemistry of this element with other biguanide derivatives i.e. with morpholinebiguanide ($C_6H_{13}N_5O$) and β-phenylethylbiguanide ($C_{10}H_{15}N_5$).

The synthesis conditions have been established and the following combinations have been obtained : $(HRBig)_2[PtX_4]$; $[Pt(RBigH)_2]X_2$; $(HRBig)_2[PtX_6]$ and $[Pt(RBigH)_2X_2]X_2$.

Aiming at finding out the structure of these compounds, magnetochemical measurements, UV and IR absorption spectra have been performed.

EXPERIMENTAL

A. Compounds with morpholinebiguanide

I. — *Tetrachloroplatinate (II) of morpholinebiguanidonium*

By mixing aqueous, concentrated solutions of $K_2[PtCl_4]$ and morpholinebiguanide hydrochloride in a 1 : 2 ratio, yellow-pink crystals separate on cooling, which are slightly solu-

---

[1] D. Sen, *Sci. and Cult.*, Calcutta, **27**, 501 (1961).

[2] D. Sen, *Sci. and Cult.*, Calcutta, **28**, 292 (1962).

[3] P. Spacu, C. Gheorghiu and N. Vlădescu, *Z. Chem.*, **6**, 188 (1966).

[4] C. Gheorghiu and N. Vlădescu, *Anale. Univ. Buc.*, **15** (1966).

ble in water. They are immediately filtered, quickly washed with a small amount of cold water and dried in vacuum.

Analysis : $(C_6H_{14}N_5O)_2\ [PtCl_4]$ (679.14)
Calcd. : Pt 28.73 ; N 20.53 ; Cl 20.89 %
Found : Pt 28.68 ; N 20.64 ; Cl 20.76 %

II. *Bromide of bis-morpholinebiguanide-platinum* (*II*).

To a concentrated solution obtained by dissolving 0.24 g of $K_2[PtBr_4].2H_2O$ in a minimum amount of water, 0.16 g morpholinebiguanide hydrochloride is added. By stirring of the solution while cooling, brown-yellow crystals appear, which quickly dissolve in water. They are filtered, washed with a small amount of cold water, and dried in vacuum.

Analysis : $[Pt(C_6H_{13}N_5O)_2]Br_2$ (697.15)
Calcd. : Pt 27.99 ; N 20.08 ; Br 45.79 %
Found : Pt 27.54 ; N 19.82 ; Br 45.60 %

III. *Thiocyanate of bis-morpholinebiguanide-platinum* (*II*).

After mixing the concentrated, aqueous solutions of $K_2[Pt(SCN)_4]$ and morpholinebiguanide hydrochloride, in a 1 : 2 ratio, a glue is formed, which on ice cooling is converted into brick-red crystals. These are washed with cold water, filtered and dried in vacuum. The compound is partially soluble in water and dissolves easily in alcohol.

Analysis : $[Pt(C_6H_{13}N_5O)_2](SCN)_2$ (653.49)
Calcd. : Pt 29.85 ; N_t 25.71 %
Found : Pt 30.01 ; N_t 25.79 %

IV. *Hexachloroplatinate* (*IV*) *of morpholinebiguanidonium.*

A solution obtained by dissolving, in a minimum amount of water, 0.2 g $K_2[PtCl_6]$ and 0.17 g morpholinebiguanide hydrochloride is left for a while on ice when glittering, yellow-coloured crystals separate. They are at once filtered, washed with a small amount of ice-cooled water, dried in vacuum and kept in dark.

Analysis : $(C_6H_{14}N_5O)_2\ [PtCl_6]$ (752.08)
Calcd. : Pt 25.94 ; N 18.61 ; Cl 28.29 %
Found : Pt 26.01 ; N 18.69 ; Cl 28.15 %

V. *Hexabromoplatinate* (*IV*) *of morpholinebiguanidonium.*

By adding 0.12 g morpholinebiguanide hydrochloride to an aqueous, concentrated solution made of 0.2 g $K_2[PtBr_6]$, orange crystals are obtained when stirring on cooling. They are filtered, quickly washed with cold water and dried in vacuum.

Analysis : $(C_6H_{14}N_5O)_2\ [PtBr_6]$ (1018.83)
Calcd. : Pt 19.15 ; N 13.74 %
Found : Pt 19.02 ; N 13.83 %

VI. *Hexaiodineplatinate* (*IV*) *of morpholinebiguanidonium.*

Freshly prepared and filtered solutions of $K_2[PtI_6]$ and morpholinebiguanide hydrochloride, in a 1 : 2 ratio, are mixed ; the solution is slightly warmed and on cooling a hardly soluble, black-violet compound appears. It is filtered, washed with water and dried in vacuum.

Analysis : $(C_6H_{14}N_5O)_2\ [PtI_6]$ (1300.8)
Calcd. Pt 15.00 ; N 10.76 ; I 58.54 %
Found : Pt 14.96 ; N 10.80 ; I 58.37 %

VII. *Thiocyanate of bis-(thiocyanomorpholinebiguanide) platinum* (*IV*). Under the action of 0.13 g morpholinebiguanide hydrochloride on an aqueous, warm, concentrated solution of

0.2 g $K_2[Pt(SCN)_6]$, orange coloured crystals, difficultly soluble in water, separate on ice cooling.

Sometimes, after a prolonged heating, there appears glues, which convert into crystals on ice. After filtering with cold water, the crystals are dried in the air.

Analysis : $[Pt(C_3H_{13}N_5O)_2(SCN)_2](SCN)_2$ (769.66)
Calcd. : Pt 25.35 ; N_t 25.70 %
Found : Pt 25.20 ; N_t 25.66 %

B. Compounds with β-phenylethylbiguanide

VIII. *Tetrachloroplatinate (II) of β-phenylethylbiguanidonium.*

To a solution obtained by dissolving 0.2 g $K_2[PtCl_4]$ in a minimum amount of water 0.24 g β-phenylethylbiguanide hydrochloride is added and kept on ice until fine, yellow-pink crystals separate. They are at once filtered, washed, with a small amount of ice-cooled water, dried in vacuum and left in a dark room. The compound is very soluble in water; it partially reduces to platinum after light exposure or when heated.

Analysis : $(C_{10}H_{16}N_5)_2[PtCl_4]$ (749.45)
Calcd. : Pt 26.03 ; N 18.69 ; Cl 18.92 %
Found : Pt 25.91 ; N 18.71 ; Cl 18.88 %

IX. Bromide of bis-β-phenylethylbiguanide-platinum (II).

After treating an aqueous very concentrated solution of 0.31 g $K_2[PtBr_4]\cdot 2H_2O$ wit 0.24 g β-phenylethylbiguanide hydrochloride a glue is obtained which crystallizes after a mighty ice cooling. It is immediately filtered, washed in a small amount of cold water and dried in vacuum. The compound yielded as brown-yellow, light-sensitive crystals.

Analysis : $[Pt(C_{10}H_{15}N_5)_2]Br_2$ (765.44)
Calcd. : Pt 14.93 ; N 10.72 ; Br 12.23 %
Found : Pt 14.85 ; N 10.80 ; Br 12.11 %

X. *Thiocyanate of bis-β-phenylethylbiguanide-platinum (II).*

Subsequently to the mixing of the concentrated, aqueous solutions of 0.25 g $K_2[Pt(SCN)_4]$ and 0.24 g β-phenylethylbiguanide hydrochloride, a glue yields which is washed by settling with cold water and which is converted into orange crystals after it has been kept for a long time in vacuum. The compound is hygroscopic.

Analysis : $[Pt(C_{10}H_{15}N_5)_2](SCN)_2$ (721.77)
Calcd. : Pt 27.03 ; N_t 23.29 ; SCN 16.10 %
Found : Pt 26.89 ; N_t 23.20 ; SCN 16.01 %

XI. *Hexachloroplatinate (IV) of β-phenylethylbiguanidonium.*

A solution obtained by warmly dissolving, in a minimum amount of water, 0.12 g $K_2[PtCl_6]$ and 0.12 g β-phenylethylbiguanide hydrochloride separates on ice cooling yellow crystals which are very soluble. They are filtered off, washed with a small amount of water and dried in the air.

Analysis : $(C_{10}H_{16}N_5)_2[PtCl_6]$ (820.36)
Calcd. : Pt 23.78 ; N 17.07 ; Cl 25.93 %
Found : Pt 23.66 ; N 16.91 ; Cl 25.69 %

XII. *Hexabromoplatinate (IV) of β-phenylethylbiguanidonium.*

By warmly mixing the concentrated solutions of $K_2[PtBr_6]$ and β-phenylethylbiguanide hydrochloride, in a 1 : 2 ratio, a glue is formed which kept on ice, yields orange crystals. They are filtered off, washed with water and dried in the air.

Analysis : $(C_{10}H_{16}N_5)_2$ $[PtBr_6]$ (1087.12)
Calcd. : Pt 17.95 ; N 12.88 ; Br 44.10%
Found : Pt 17.65 ; N 12.61 ; Br 43.98%

XIII. *Hexaiodineplatinate (IV) of β-phenylethylbiguanidonium.*

By the direct action of a solution of 0.12 g β-phenylethylbiguanide hydrochloride, on a freshly filtered solution of 0.25 g $K_2[PtI_6]$, a hardly soluble, black-violet compound is yielded. After settling the precipitate is filtered off, washed with water and dried in vacuum.

Analysis : $(C_{10}H_{16}N_5)_2$ $[PtI_6]$ (1369.15)
Calcd. : Pt 14.25 ; N 10.24 ; I 40.64%
Found : Pt 14.00 ; N 10.38 ; I 40.53%

XIV. — *Thiocynate of bis-(thiocyano-β-phenylethylbiguanide)-platinum (IV).*

To a solution obtained by dissolving 0.2 g $K_2[Pt(SCN)_6]$ in a minimum amount of water 0.12 g β-phenylethylbiguanide hydrochloride are added ; a glue yields immediately, which is washed with cold water by settling, then dissolved in ethanol and left to evaporate in vacuum until orange-brown crystals appear.

The compound is hardly soluble in water and hygroscopic.

Analysis : $[Pt(C_{10}H_{13}N_5)_2(SCN)_2](SCN)_2$ (837.92)
Calcd. : Pt 23.29 ; N_t 23.41 ; SCN 27.71%
Found : Pt 23.09 ; N_t 23.28 ; SCN 27.68%

The platinum analyses were effected by determination as metal ; the nitrogen has been determined by microcombustion. The UV absorption spectra have been effected with a Universal VSU_1 spectrophotometer using methanol as solvent ; the concentrations of the solutions being approximately 10^{-5} M ; λ_{Max} and log ε_{Max} are listed in tables 1, 2.

The IR spectra have been recorded by a U.R.-10 Zeiss-Jena spectrophotometer, resorting to the technique of pelleted powders. KBr (400 – 700 cm^{-1}), NaCl (700 – 1 800 cm^{-1}) and LiF (1 800 – 3 800 cm^{-1}) prisms, have been used. Table 3 shows the maxima of the absorption bands for free ligands and for some complex thiocyanates we obtained.

Table 1

Absorption maxima (λ_{Max}) and molecular extinction coefficient (logε_{Max}) in the range 400 – 220 nm.

Compounds	λ_{Max} in nm	log ε_{Max}	λ_{Max} in nm	log ε_{Max}	λ_{Max} in nm	log ε_{Max}
Morpholinebiguanide-hydrochloride	—	—	—	—	240	4.24
I $(C_6H_{14}N_5O)_2$ $[PtCl_4]$	390	2.12	328	2.28	234	4.58
II $[Pt(C_6H_{13}N_5O)_2]Br_2$	photo – sensitive					
III $[Pt(C_6H_{13}N_5O)_2](SCN)_2$	—	—	—	—	238	4.65
IV $(C_6H_{14}N_5O)_2$ $[PtCl_6]$	—	—	262	3.74	240	3.88
V $(C_6H_{14}N_5O)_2$ $[PtBr_6]$	photo – sensitive					
VI $(C_6H_{14}N_5O)_2$ $[PtI_6]$	350	4.09	282	4.35	—	—
VII $[Pt(C_6H_{13}N_5O)_2(SCN)_2](SCN)_2$	—	—	—	—	238	4.78

Table 2

Absorption maxima (λ_{Max}) and molecular extinction coefficient ($\log\varepsilon_{Max}$) in the range 400–220 mm.

Compounds	λ_{Max} in nm	log ε_{Max}	λ_{Max} in nm	log ε_{Max}	λ_{Max} in nm	log ε_{Max}
β-phenylethylbiguanide-hydrochloride	—	—	—	—	234	4.18
VIII $(C_{10}H_{16}N_5)_2\ [PtCl_4]$	390	2.06	328	2.16	234	4.52
IX $[Pt\,(C_{10}H_{15}N_5)_2]\ Br_2$	photo – sensitive					
X $[Pt\,(C_{10}H_{15}N_5)_2]\ (SCN)_2$	—	—	—	—	236	4.89
XI $(C_{10}H_{16}N_5)_2\ [PtCl_6]$	—	—	262	4.34	234	4.60
XII $(C_{10}H_{16}N_5)_2\ [PtBr_6]$	—	—	278	4.24	234	4.68
XIII $(C_{10}H_{16}N_5)_2\ [PtI_6]$	348	4.03	284 (inf)	4.13	—	—
XIV $[Pt\,(C_{10}H_{15}N_5)_2\,(SCN)_2]\ (SCN)_2$	—	—	—	—	234	4.82

DISCUSSION OF RESULTS

The experimental data indicate that bivalent platinum also yields with these biguanide derivatives, both biguanidonium salts and compounds of the type $[PtA_2]X_2$.

These compounds are crystalline, coloured in various yellow-orange shades, stable when in solid state and are gradually reduced to metal in solution, under the action of light.

The water solubility decreases from chlorine to thiocyan.

All combinations of bivalent platinum are diamagnetic, with square-plane structure and the biguanide derivatives act as bidentate ligands.

As regards the tetravalent platinum compounds we have obtained, they are marked by a pronounced tendency to form biguanidonium salts, which look like crystals, partially soluble, their solubility decreasing from chlorine to iodine ; they are stable in solid state and in solution and coloured according to the different shades of the $[PtX_6]^{-2}$ ion.

All the attempts to obtain also $[PtA_2X_2]\,X_2$ compounds led but to the thiocyanate of the (VII) and (XIV) series, in only one form.

The magnetical determinations effected on all these Pt (IV) compounds indicate a diamagnetism with $\mu_{eff} \simeq 0$, the d^6 electrons being coupled. The low temperature, EPR spectra of He (liquid) do not show any signal.

The UV spectra in the 400–220 nm range for all biguanidonium salts, of Pt(II) as well as of Pt(IV), present, except for compound (VI and XIII), the band proper of the hydrochloride of biguanide derivative displaced in UV (as a monoprotonated base) as well as bands characteristic for the corresponding anions $[PtCl_4]^{-2}$ (392 nm and 328 nm) res-

Table 3

Absorption maxima in infrared spectra (cm^{-1})

Free ligand			$[Pt(C_6H_{13}N_5O)_2](SCN)_2$		$[Pt(C_6H_{13}N_5O)_2(SCN)_2](SCN)_2$	
SCN	$C_6H_{14}N_5OCL$					
	Max.cm^{-1}	Trans %	Max.cm^{-1}	Trans %	Max. cm^{-1}	Trans %
δ S-C_{470}	—	—	426	51	431	59
	456	60	—	—	462	54
	475	61	471	53	—	—
	510	40	—	—	508	49
	560	25	545	54	568	48
	590	33	—	—	585	56
	627	27	—	—	—	—
	650	31	—	—	650	69
	718	28	729	64	719	70
ν S-C_{748}	—	—	—	—	736	67
	827	71	838	77	813	81
	858	31	—	—	863	77
	927	40	—	—	920	73
	936	33	934	68	936	76
	1 004	12	—	—	1 010	44
	1 026	53	—	—	—	—
	1 072	34	1 059	57	1 074	61
	1 107	6	—	—	1 121	30
	1 148	34	1 121	69	1 150	63
	1 168	36	1 167	65	—	—
	1 218	39	—	—	1 215	71
	1 280	22	1 280	64	1 280	59
	1 296	19	—	—	1 301	53
	1 320	18	—	—	1 319	48
	—	—	—	—	1 342	70
	1 370	36	—	—	1 370	71
	1 386	42	1 390	54	1 390	66
	1 440	12	1 421	44	1 440	54
	1 456	14	—	—	1 458	49
	—	—	1 490	30	—	—
	1 510	2	1 510	33	1 500	15
	—	—	1 560	20	1 559	7
	—	—	1 603	27	—	—
	—	—	1 634	20	1 636	17
	1 650	2	—	—	1 658	29
	1 670	6	—	—	1 670	28
	—	—	—	—	2 078	75
ν C≡N_{2053}	—	—	2 100	20	2 120	18
	—	—	2 110	16	2 128	6
	—	—	2 175	77	—	—
	2 863	47	2 855	64	2 868	67
	2 883	46	—	—	2 900	68
	2 917	43	2 928	56	2 923	67
	2 945	44	2 958	59	—	—
	2 980	37	—	—	2 979	61
	2 993	40	—	—	—	—
	3 170	2	3 140	43	—	—
	—	—	3 230	37	3 238	36
	3 330	2	3 345	28	3 365	18
	—	—	3 440	18	3 394	17
	—			—	3 450	10

pectively $[PtX_6]^{-2}$ (X = Cl at 262 nm; X = Br at 278 nm; X = I at 356 nm and 280 nm) affected subsequently to coordination only for iodide (VI and XIII) (tables 1, 2 fig. 1—4).

It should be noticed that the complex bromides obtained are generally photosensitive.

The spectra of complex thiocyanates of Pt (II) and Pt (IV) show changes in the spectrum due to the coordination phenomenon indicating only the band characteristic to the ligand in the displaced UV.

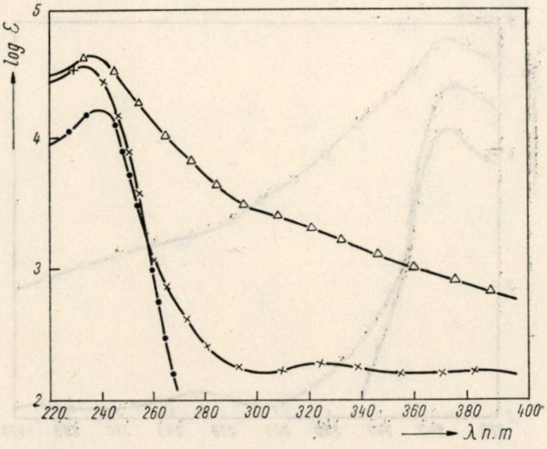


Fig. 1. — UV absorption spectra of compounds :
— · — · — morpholinebiguanide-hydrochloride
× —— × —— × $(C_6H_{14}N_5O)_2$ $[PtCl_4]$
Δ —— Δ —— Δ $[Pt(C_6H_{13}N_5O)_2](SCN)_2$

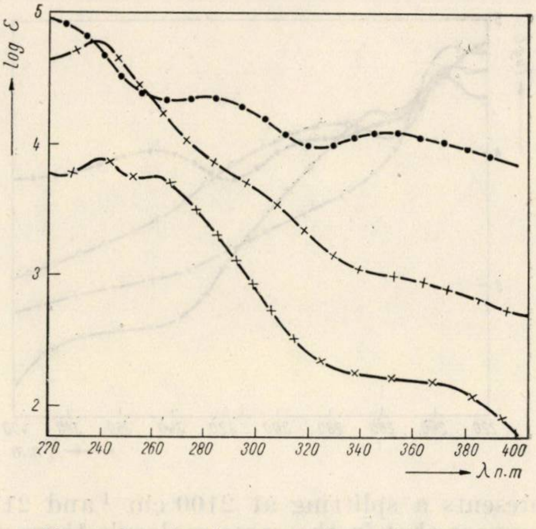


Fig. 2. — UV absorption spectra of compounds :
× —— × $(C_6H_{14}N_5O)_2$ $[PtCl_6]$
· —— · $(C_6H_{14}N_5O)_2$ $[PtI_6]$
+ —— + $[Pt(C_6H_{13}N_5O)_2(SCN)_2](SCN)_2$

The IR spectra have been effected only for complex thiocyanates, as seen in table 3 (figs. 5, 6). It is stated the presence of bands peculiar to ligands displaced as against the free ligands, due to coordination.

Subsequently to previous researches and to the data in the present contribution we are in a position to ascertain that in the thiocyanates componrds of Pt (II) and Pt (IV) with substituted derivatives of biguanide, there exists a Pt-SCN bond.

It is noteworthy that the spectra exhibit splittings of the $\nu_{C\equiv N}$ Such splittings are mentioned in the coordinative chemistry of palladium and platinum.[4-7]

As concerns the compounds of the type $[Pt(RBigH)_2(SCN)_2](SCN_2)$ we may admit that the splitting is due to a *cis* modification.

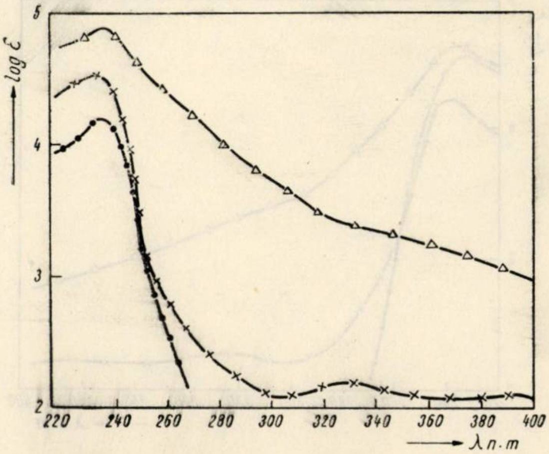


Fig. 3. — UV absorption spectra of compounds :
·——·——· β-phenylethylbiguanide-hydrochloride
x—— x —— x $(C_{10}H_{16}N_5)_2[PtCl_4]$
Δ——Δ——Δ $[Pt(C_{10}H_{15}N_5)_2](SCN)_2$

In the case of the $[Pt(RBigH)_2](SCN)_2$ compounds, the spectrum presents a splitting at 2100 cm^{-1} and 2110 cm^{-1} which would induce to suppose that in the same molecule there exist SCN groups linked by sulphur and by nitrogen.[6]

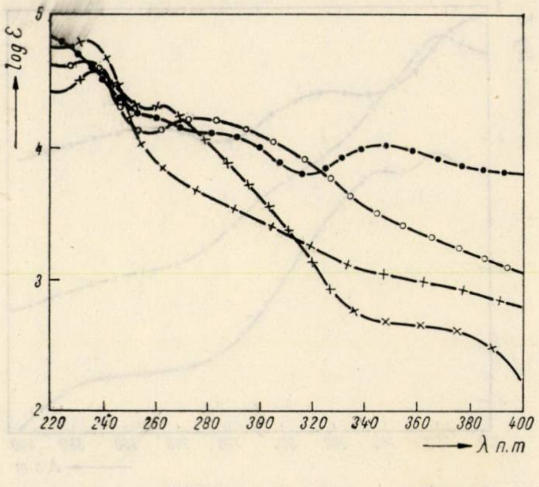


Fig. 4. — UV absorption spectra of compounds :
×——×——× $(C_{10}H_{16}N_5)_2[PtCl_6]$
○——○——○ $(C_{10}H_{16}N_5)_2[PtBr_6]$
·——·——· $(C_{10}H_{16}N_5)_2[PtI_6]$
+——+——+ $[Pt(C_{10}H_{15}N_5)_2(SCN)_2](SCN)_3$

---

[5] J. Chatt and L. A. Duncanson, *Nature*, **178**, 997 (1956).
[6] I. Bertini and A. Sabatini, *Inorg. Chem.*, **5**, 1025 (1966).
[7] P. Spacu, C. Gheorghiu and E. Cristurean, *Z. Chem.*, **7**, 28 (1966).

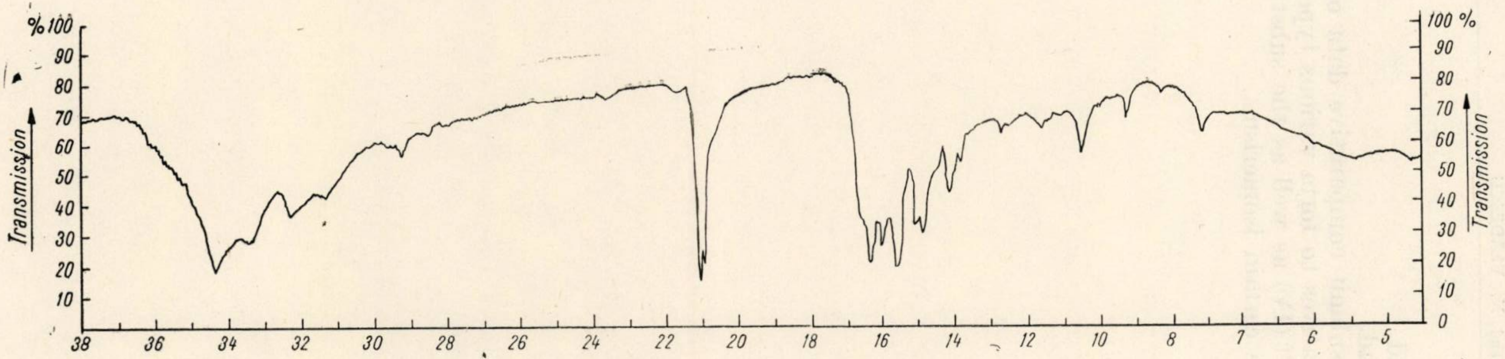


Fig. 5. — IR spectrum of :
$[Pt(C_{10}H_{15}N_5)_2(SCN)_2$

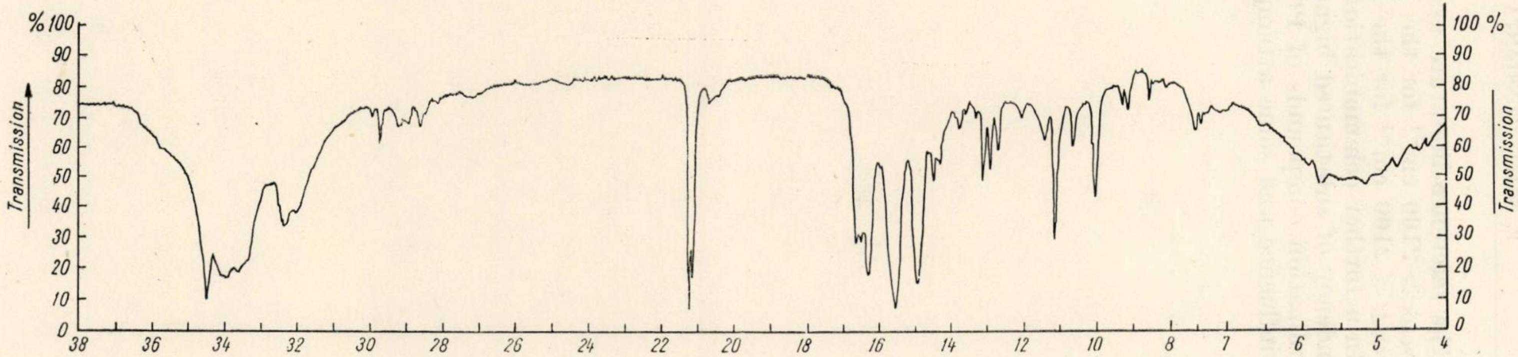


Fig. 6. — IR spectrum of :
$[Pt(C_{10}H_{15}N_5)_2(SCN)_2](SCN)_2$

— c. 5016

The reference literature assumes
$\nu_{C\equiv N} > 2100$ cm^{-1} for the M — S bond,
$\nu_{C\equiv N} \leqslant 2100$ cm^{-1} for the M — N bond.

In a further communication we shall submit comparative data on the tendency of substituted biguanide derivatives to form various types of coordination compounds of Pt (II) and Pt (IV) as well as the substitutes' influence and some attempts to solve certain isomerisms.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 279–283 (1967)

POLAROGRAPHISCHES VERHALTEN VON $[Co(en)_3]^{3+}$ UND $[Pt(en)_3]^{4+}$ IN ANWESENHEIT VON CYCLOHEXANDIONDIOXIM

CONST. GH. MACAROVICI, F. MÁNOK und CS. VÁRHELYI
vom Lehrstuhl der Anorganischen Chemie an der Chemischen Fakultät der Universität Babeş-Bolyai, Cluj, str. Arany Janos, 11

Eingegangen am 28. Oktober 1966

Es wurde das polarographische Verhalten von $[Co\ (en)_3]Cl_3$ und $[Pt\ (en)_3]Cl_4$ in Gegenwart von 1,2-Cyclohexandiondioxim (Nyoxim) untersucht. Das verschiedene polarographische Verhalten dieser Verbindungen wurde dadurch erklärt, daß im Falle von Kobalt (III)-komplexen in der ersten Phase der Reduktion, zur Substitutionsreaktion sehr empfindliche Produkte entstehen, die mit Cyclohexandiondioxim schnell reagieren, jedoch bei den Platin (IV)-komplexen die Reduktion durch inerte Komplexformen verläuft.

Die polarographische Untersuchung von oktaedrischen zur Substitutionsreaktion inerten Komplexen, in Anwesenheit von Komplexbildnern, hat eine besondere Bedeutung, da man mit ihrer Hilfe Schlüsse über das kinetische Verhalten der bei den Elektrodvorgängen entstehenden Produkte ziehen kann.

Was das kinetische Verhalten anbelangt, zeigen die Kobalt(III)- und Chrom(III)-komplexe analoge Eigenschaften : so entstehen in beiden Fällen in der ersten Reduktionsstufe, aus den inerten dreiwertigen Komplexformen, die zur Substitutionsreaktion sehr empfindlichen Komplexe mit denselben zweiwertigen Metallen.

Zum Beispiel wurde von H. A. Laitinen und P. Kivalo [1] beobachtet, daß das Halbstufenpotential von $[Co\ (NH_3)_6]\ Cl_3$ in Anwesenheit von Äthylendiamin nach negativeren Werten verschoben ist.

Um dieses Phänomen zu erklären wurde angenommen, daß das Reduktionsprodukt, d.h. der zweiwertige Kobaltkomplex mit dem Äthylendiamin schnell reagiert und die entstandene Verbindung sich wieder an der Elektrodenoberfläche oxydiert. Die Verschiebung des Halbstufenpotentials ist also von einigen, den nebeneinander verlaufenden Redoxphänomena entsprechenden gemischten Strömen hervorgerufen.

Eine analoge Erscheinung wurde von N. Tanaka und K. Ebata[2] beschrieben. Diese beobachteten, daß das Halbstufenpotential der Chrom

---

[1] H. A. Laitinen und P. Kivalo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2198 (1953).
[2] N. Tanaka und K. Ebata, *J. Electroanalyt. Chem.*, **8**, 120 (1964).

(III)-komplexsalze in Anwesenheit von EDTA gegen negativere Werte verschoben ist. Mit dieser Verschiebung nehmen auch die polarographischen Stufenhöhen ab.

In dieser Arbeit haben wir das polarographische Verhalten von $[Co(en)_3]Cl_3$ und $[Pt(en)_3]Cl_4$ in Anwesenheit von 1,2-Cyclohexandiondioxim untersucht. Die obenerwähnten Komplexsalze sind zur Substitution inert und reagieren mit α-Dioximen nicht. Die Absorptionsspektren und die pH-Werte ihrer wässerigen Lösungen verändern sich bei Zusatz von Cyclohexandiondioxim nicht.

Die polarographischen Messungen wurden mit Hilfe eines Polarographen L.P. 55 unter thermostatierten Bedingungen vorgenommen.

In einer 0,1 m KCl und 0,025 m Boraxpuffer (pH = 9,2) enthaltenden Stammlösung gibt das $[Co(en)_3]Cl_3$ zwei gut ausgeprägte polarographische Stufen. Die erste Stufe mit einem Halbstufenpotential von −0,500 V, entspricht der Reduktion von Co(III) zu Co(II). Die zweite Stufe mit einem Halbstufenpotential von −1,260 V, stellt die Reduktion von Co (II) zu Co(0) dar. Bei Zugabe von Cyclohexandiondioxim wurde das Halbstufenpotential nach negativeren Werten — bis zum Grenzwert −0,770 V — verschoben : dabei wurde auch das Abnehmen der polarographischen Sufenhöhen beobachtet.

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse bezüglich der Verschiebung des Halbstufenpotentials und Verminderung des Stromes, bei einem konstanten Potential von : — 0,800 V, bei verschiedenen Konzentrationen des 1,2-Cyclohexandiondioximes. Die Konzentration des Komplexsalzes wurde dabei konstant gehalten und zwar : 2.10^{-3} Mol/l.

Tabelle 1

Ergebnisse der Verschiebung des Halbstufenpotentials

Lfd. Nr.	C_{Nyoxim} m/l.10^4	$E_{1/2}$ mV	Galv. Dev. bei −800 mV mm
1.	0,0	−500	80,0
2.	2,0	−640	60,0
3.	4,0	−760	46,0
4.	6,0	−770	40,0
5.	8,0	−770	38,5
6.	12,0	−770	36,0
7.	20,0	−770	34,5

Die Ergebnisse der logarithmischen Analyse der polarographischen Kurven in Ab- und Anwesenheit von Cyclohexandiondioxim in Konzentrationen von 2.10^{-4} Mol/l, bzw. 2.10^{-3} Mol/l sind in Abb. 1 ersichtlich.

Die logarithmische Analyse zeigt eine Linearität in den Fällen, in denen die Probelösung kein Dioxim enthält, oder dessen Konzentration 2.10^{-3} ist (Kurven *a* und *c*). Bei niederen Dioximkonzentrationen (z. B. 2.10^{-4} Mol/l) gibt es keine Linearität (Kurve *b*).

Diese Abweichung von der Linearität bedeutet, daß die Elektrodenvorgänge nicht einheitlich stattfinden. In allen drei Fällen haben die polarographischen Stufen einen stark irreversiblen Charakter und die aus der Neigung der Kurven *a* und *c* berechneten Ladungsüberführungskoeffizienten sind 0,34, bzw. 0,45.

Um die Natur des Grenzstromes in Anwesenheit von Cyclohexandiondioxim erklären zu können, wurde die Abhängigkeit des Grenzstromes von der Quecksilberbehälterhöhe, bei einer Dioxim- und Komplexkonzentration von 2.10^{-3} Mol, untersucht.

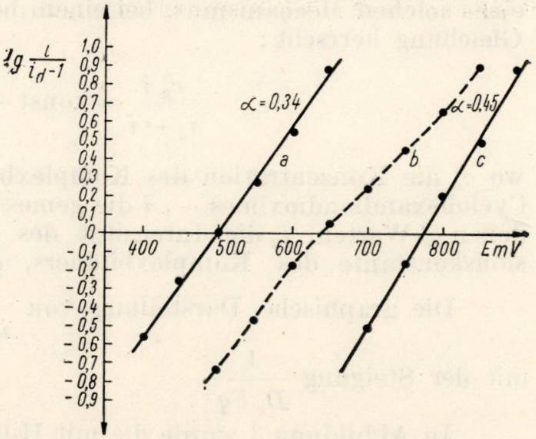


Abb. 1. — Veränderung von log $\frac{i}{i_d - i}$ in Abhängigkeit von *E*. Kurve *a* ohne Dioxim, Kurve *b* und *c* mit 2.10^{-4} Mol/l, bzw. mit 2.10^{-3} Mol/l Dioxim.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich, ändert sich der Grenzstrom linear mit der Quadratwurzel der Quecksilberbehälterhöhe, woraus hervorgeht, daß der den Grenzstrom bestimmende, langsamste Prozeß, die Diffusion ist.

Mit zunehmender Tropfzeit verschiebt sich das Halbstufenpotential nach positiveren Werten, was ein charakteristisches Phänomen für irreversible Elektrodenvorgänge ist.

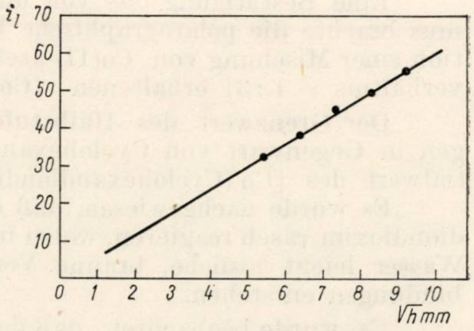


Abb. 2. — Veränderung des Grenzstromes in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der Quecksilberbehälterhöhe.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen nahmen wir an, daß die Verschiebung des Halbstufenpotentials durch die Entstehung von gemischten Strömen hervorgerufen ist.

Der bei der Reduktion entstehende Kobalt(II)-komplex, reagiert rasch mit dem Cyclohexandiondioxim und die Dioximato-kobalt(II)-Verbindung wird wieder bis zu einem bestimmten Potential oxydiert, folglich der entstehende Strom null. Bei einem ausreichend negativen Potential, wird auch der Dioximato-kobalt(II)-komplex reduziert.

Diese Vorgänge kann man schematisch folgenderweise darstellen:

$$\begin{tikzcd}
\overset{\text{inert}}{[Co(en)_3]^{3+}} \arrow[r, "+e"] & \overset{\text{labil}}{[Co(en)_3]^{2+}} + \text{Dioxim} \arrow[d] \\
{[Co(Dioxim)_n]^{3-n}} & {[Co(Dioxim)_n]^{2-n}} \arrow[l, "-e"']
\end{tikzcd}$$

Die Abweichungen der Ladungsüberführungskoeffizientwerte, und die aus der logarithmischen Analyse der polarographischen Kurven bei kleinen Dioximkonzentrationen entstehenden, nicht einheitlichen Elektrodenvorgänge können wahrscheinlich durch diesen Mechanismus erklärt werden.

Von N. Tanaka und K. Ebata [2] wurde festgestellt, daß im Falle eines solchen Mechanismus, bei einem bestimmten Potentialwert folgende Gleichung herrscht :

$$\frac{c_x^0\, i}{i_d - i} = \text{konst} + \frac{i}{D_x F q} \qquad (1)$$

wo c_x^0 die Konzentration des Komplexbildners—in diesem Falle die des Cyclohexandiondioximes —, i die gemessene Stromintensität bei verschiedenen c_x^0-Werten, i_d die Intensität des Difussionsstromes, D_x die Diffusionskonstante des Komplexbildners, q die Elektrodenoberfläche, ist.

Die graphische Darstellung von $\frac{c_x^0\, i}{i_d - i}$ gegen i gibt eine Gerade mit der Steigung $\frac{1}{D_x F q}$.

In Abbildung 3 wurde die mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse (Tabelle 1) dargestellte Kurve wiedergegeben.

Wie aus Abbildung 3 hervorgeht, ist die erwartete Linearität nicht erfüllt und deshalb steht die Kurve mit Gleichung (1) nicht im Einklang. Aus dieser Abbildung folgt, daß der von uns angenommene Mechanismus nicht ganz gültig ist.

Eine Bestätigung das von uns angenommenen Reaktionsmechanismus brachte die polarographische Untersuchung des, bei der Luftoxydation einer Mischung von Co(II)-azetat und Cyclohexandiondioxim (Molarverhältnis = 1 : 3) erhaltenen [Co(Cyclohexandiondioxim)$_3$]-Komplexes.

Der Grenzwert des Halbstufenpotentials der [Co(en)$_3$]Cl$_3$-Lösungen in Gegenwart von Cyclohexandiondioxim ist dem Halbstufenpotentialwert des [Co (Cyclohexandiondioxim)$_3$] gleich.

Es wurde nachgewiesen, daß die Kobalt(II)-salze mit Cyclohexandiondioxim rasch reagieren, wobei im Wasser leicht lösliche, braune Verbindungen entstehen.

Es wurde beobachtet, daß das Cyclohexandiondioxim in einigen Fällen die polarographischen Maxima verkleinert, d.h. daß es eine Adsorptionsfähigkeit gegen Quecksilber besitzt.

So zum Beispiel, nimmt das polarographische Maximum des Sauerstoffes, das in einer 10^{-3} M KCl-Stammlösung erscheint, beim Zusatz von Cyclohexandiondioxim stufenweise ab. Wegen einer Adsorption ist die Konzentration des Komplex-

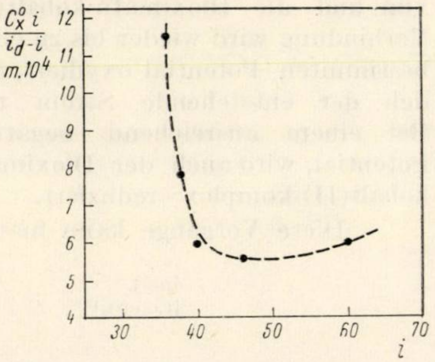


Abb. 3.— Veränderung von $\frac{c_x^0\, i}{i_d - i}$ in Abhängigkeit von bei —800mV gemessenem i-Werte.

bildners in der Nähe der Elektrodenoberfläche viel größer als in der Lösung, und deshalb sind die die Gleichung (1) bestimmenden Bedingungen nicht mehr erfüllt.

Die Adsorption von Cyclohexandiondioxim an der Elektrodenoberfläche erklärt die sehr erhebliche Verschiebung des Halbstufenpotentials, die bei einem Molarverhältnis Co(III) : Dioxim = 5 : 1, seinen maximalen Wert erreicht. Die Adsorption von Dioxim an der Elektrodenoberfläche wurde auch durch polarographische Messungen bei tieferen Temperaturen bestätigt. Bei einer Temperatur von 5° wurde die Trennung der Stufen am Anfang in zwei Treppen beobachtet, was auf die Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen hinweist.

Der von uns angenommene, im wesentlichen gültige Mechanismus, wird durch die Adsorption des Cyclohexandiondioximes an der Elektrodenoberfläche, kompliziert. Das Adsorptionsphänomen allein kann eine so bedeutsame Verschiebung des Halbstufenpotentials nicht hervorrufen, was auch aus dem Vergleich der in Gegenwart von Dioxim aufgenommenen polarographischen Kurven der $[Co(en)_3]Cl_3$ und $[Pt(en)_3]Cl_4$ Komplexe beobachtet wurde.

Das $[Pt(en)_3]Cl_4$ (Konz. 2.10^{-3} M/l) gibt zwei polarographische Reduktionsstufen in einer 0,1 M KCl- und 0,25 M Borax-Stammlösung. Die zwei Stufenhöhen haben gleiche Werte und daraus geht hervor, daß die Reduktion des Pt(IV) in zwei Stufen : Pt(IV)→Pt(II), und Pt(II)→ Pt (0), bei Halbstufenpotentialwerten von −0,04 V, bzw. −0,250 V stattfindet. Bei Zusatz von Dioxim verändern sich die Halbstufenpotentialwerte der beiden Reduktionsstufen nicht.

In den Fällen, in denen die Oximkonzentration um zehnmal die Platin(IV)-komplexkonzentration übertrifft, wurde nur eine geringe Abnahme des Diffusionsstromes beobachtet.

Das polarographische Verhalten des Platin(IV)-komplexes zeigt, daß bei seiner Reduktion keine zur Substitutionsreaktion empfindlichen Produkte entstehen. In der ersten Phase der Reduktion entsteht aus dem Platin(IV)- unmittelbar Platin(II)-salz, und dieser, vom kinetischen Standpunkt aus inerte Komplex reagiert mit Cyclohexandiondioxim nicht.

Daher wurde keine Verschiebung des Halbstufenpotentials beobachtet.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

1. Es wurde das polarographische Verhalten von $[Co(en)_3]Cl_3$ und $[Pt(en)_3]Cl_4$ in Gegenwart von Cyclohexandiondioxim (Nyoxim) untersucht.

2. Es wurde beobachtet, daß der Halbstufenpotentialwert des $[Co(en)_3]Cl_3$-komplexes in Anwesenheit von Cyclohexandiondioxim stark beeinflußt wird. Dieses Phänomen steht mit dem Erscheinen von gemischten Strömen und mit der Adsorption von Dioxim an der Oberfläche der Quecksilbertropfelektrode in Beziehung.

Das verschiedene polarographische Verhalten von $[Co(en)_3]Cl_3$ nnd $[Pt(en)_3]Cl_4$ in Gegenwart von Cyclohexandiondioxim wurde dadurch erklärt, daß im Falle von Co(III)-komplexen in der ersten Phase der Reduktion, zur Substitutionsreaktion sehr empfindliche Produkte entstehen, die mit Cyclohexandiondioxim schnell reagieren, jedoch bei den Platin (IV)-komplexen die Reduktion durch inerte Komplexformen verläuft.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 279–283 (1967)

bindern in der Nähe der Elektrodenoberfläche viel größer als in der Lösung, und deshalb sind die die Gleichung (1) bestimmenden Bedingungen nicht mehr erfüllt.

Die Adsorption von Cyclohexandiondioxim an der Elektrodenoberfläche erklärt die sehr erhebliche Verschiebung des Halbstufenpotentials, die bei einem Molarverhältnis Co(III) : Dioxim = 5 : 1, seinen maximalen Wert erreicht. Die Adsorption von Dioxim an der Elektrodenoberfläche wurde auch durch polarographische Messungen bei tieferen Temperaturen bestätigt. Bei einer Temperatur von 5° wurde die Trennung der Stufen im Anfang in zwei [illegible] beobachtet, was auf die Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen hinweist.

Der von uns angenommene, im vorstehenden gezeigte Mechanismus wird durch die Adsorption des Cyclohexandiondioxims an der Elektrodenoberfläche kompliziert. Die Adsorptionsphänomene allein kann eine so bedeutsame Verschiebung des Halbstufenpotentials nicht hervorrufen, was auch aus dem Vergleich der in Gegenwart von Dioxim aufgenommenen polarographischen Kurven der $[Co(en)_2]Cl_3$ und $[Pt(en)_2]Cl_4$ Komplexe beobachtet wurde.

Das $[Pt(en)_2]Cl_4$ (Konz. $2 \cdot 10^{-4}$ M) gibt zwei polarographische Reduktionsstufen in einer 0,1 M KCl- und 0,25 M Borax-Stammlösung. Die zwei Stufenhöhen haben gleiche Werte und daraus geht hervor, daß die Reduktion des Pt(IV) in zwei Stufen: $Pt(IV) \rightarrow Pt(II)$ und $Pt(II) \rightarrow Pt(0)$, bei Halbstufenpotentialwerten von $-0{,}94$ V, bzw. $-1{,}250$ V stattfindet. Bei Zusatz von Dioxim verändern sich die Halbstufenpotentialwerte der beiden Reduktionsstufen nicht.

In den Fällen, in denen die Dioximkonzentration um zehnmal die Platin(IV)-komplexkonzentration übertraf, wurde nur eine geringe Abnahme des Diffusionsstromes beobachtet.

Das polarographische Verhalten des Platin(IV)-komplexes zeigt, daß bei seiner Reduktion keine zur Substitutionsreaktion empfindlichen Produkte entstehen. In der ersten Phase der Reduktion entsteht aus dem Platin(IV)-unmittelbar $Pt(en)_2Cl_2$-salz, und dieser, vom kinetischen Standpunkt inerte Komplex reagiert mit Cyclohexandiondioxim nicht. Daher wurde keine Verschiebung des Halbstufenpotentials beobachtet.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

1. Es wurde das polarographische Verhalten von $[Co(en)_2]Cl_3$ und $[Pt(en)_2]Cl_4$ in Gegenwart von Cyclohexandiondioxim (Nioxim) untersucht.

2. Es wurde beobachtet, daß der Halbstufenpotentialwert des $[Co(en)_2]Cl_3$-komplexes in Anwesenheit von Cyclohexandiondioxim stark beeinflußt wird. Diese Phänomene steht mit dem Entstehen von gemischten Komplexen und mit der Adsorption von Dioxim an der Oberfläche der Quecksilbertropfelektrode in Beziehung.

3. Das unterschiedliche polarographische Verhalten von $[Co(en)_2]Cl_3$ und $[Pt(en)_2]Cl_4$ in Gegenwart von Cyclohexandiondioxim wurde dadurch erklärt, daß im Falle von Co(III)-Komplexen in der ersten Phase der Reduktion, zur Substitutionsreaktion sehr empfindliche Produkte entstehen, die mit Cyclohexandiondioxim schnell reagieren, jedoch bei den Platin(IV)-komplexen die Reduktion durch inerte Komplexformen verläuft.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 285–289 (1967)

ROENTGENOGRAPHIC STUDY OF THE $Ag_2[PtCl_6]$ AND $Ca[PtCl_6]\cdot 8H_2O$ COMPOUNDS

DAN CIOMÂRTAN and DUMITRU NEGOIU

Institute of Inorganic Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, Splaiul Independenței 89,

Received September 8, 1966

This paper deals with the parameters of the crystal unit cells of the Ag_2 [$PtCl_6$] and Ca [$PtCl_6$]. $8H_2O$ compounds, by means of Debye-Sherrer X-ray photographs. The above substances crystallize in the cubic and rhombic systems respectively with the parameters of unit cells : a = 9.340 Å for cubic and a = 7827 Å ; b = = 6.761 Å ; c = 11.365 Å for the rhombic one.

INTRODUCTION

The studies carried out by G. Engel [1] on a series of monovalent metallic compounds of the hexachloroplatinic acid especially with the alkaline metals and ammonium, have indicated for these compounds the existence of a face centered cubic structures, type Fm3m.

The parameters of the elementary cells of these compounds are growing with the monovalent cation bounded by hexachloroplatinic radical, without any change of the cell symmetry. Moreover this fact has been proved by A. G. Sharpe [2] for the same compounds and he pointed out that $K_2[PtCl_6]$ and $K_2[PtF_6]$ have different structures : cubic and respectively hexagonal and this fact cannot possibly be explained easy, by means of the ratio of the anionic and cationic radii.

However, it results that the dimensions of the $[PtCl_6]^{2-}$ and $[PtF_6]^{2-}$ can influence the symmetry of the cell more than the monovalent cations.

It has been indicated that the hexachloroplatinic compounds with : Pb^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} etc. are crystallohydrates. These compounds are crystallized with 3–6 molecules of water.

The influence of water molecules grouped around the bivalent cation strongly appears in the shape and the dimensions of the elementary cell. If the Pb $[PtCl_6]$ · $3H_2O$ is face centered cubic, the other compounds are rhomboedric. Consequently the symmetry of the elementary cell decreases with the increase in the number of water molecules.

---

[1] G. ENGEL, *Centr. Mineral. Geol.*, **1934** A, 285.

[2] A. G. SHARPE, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 4177.

The present study aims at establishing the parametres of the elementary cells and the crystalline systems of $Ag_2\,[PtCl_6]$ and $Ca\,[PtCl_6] \cdot 8H_2O$ compounds. We expected to find the isomorphism of $Ag_2\,[PtCl_6]$ with $K_2\,[PtCl_6]$ because the ionic radii of the Ag^+ (1.26 Å) and K^+ (1.33 Å) ions, are very similar to one another. [3] We also expected to find some differences in the shape and the size of the unit cells of $Ca[PtCl_6] \cdot 8H_2O$ and $Cd\,[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ since the former possesses two more water molecules.

EXPERIMENTAL

In order to prepare $Ag_2[PtCl_6]$ a direct method, [4,5] treating the stoichiometric quantities of $AgNO_3$ with H_2PtCl_6 in the concentrate aqueous solutions,[6] is used. The obtained compounds were not hygroscopic but soluble in water and yellow coloured.

$Ca\,[PtCl_6] \cdot 8H_2O$ has been prepared according to W. Peters [7] and P.A.v. Bonsdorf's [8] methods. The concentrate aqueous solution of $CaCl_2$ has been treated with a concentrate H_2PtCl_6 solution and orange microcrystalline prisms of the $Ca\,[PtCl_6] \cdot 8H_2O$ compound have been obtained. These are hygroscopic, easily soluble in water and ethylic alcohol.

For the roentgenographic study of these compounds the Debye-Sherrer's powder method was used.

Samples sealed in Lindeman's glass capillaries, 0.15–0.20 mm in diameter, have been made from both substances.

Crystallographic, 57.3 mm diameter cameras with the CuKα radiation filtered through Ni filter have been used.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In the case of $Ag_2\,[PtCl_6]$ six debyegrams have been obtained after seven hours of exposure of the sample to X-rays.

Three of these debyegrams have been measured with the Abbé (Zeiss) comparator microscope and the other three with a roentgenographic microphotometer (Zeiss).

The results of these measurements effected in order to obtain the Bragg angle "θ" for one of these films are exhibited in table 1, col. "D" (mm) and afterwards $\sin^2\theta$ was obained. By means of the cubic quadratic formula :

$$\sin^2\theta = A\,(h^2 + k^2 + l^2)$$

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2}$$

the diffraction lines on the debyegrams have been indexed and then the parameter "a" of the elementary cell has been calculated for each diffraction line belonging to these films.

---

[3] G. L. Clark, "Les rayons X et leurs applications". Ed. Dunod, Paris, 1961, p. 590.
[4] H. Commaille, *Bull. Soc. chim. France*, **6**, 262 (1866).
[5] K. Birnbaum, *Z. Chem.*, **3**, 520 (1867).
[6] S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.*, **16**, 348 (1877).
[7] W. Peteres, *Z. anorg. allg. Chem.*, **77**, 175 (1912).
[8] P. A. v. Bonsdorf, *Svenska Akad. Handl.*, **1830**, 121.

Table 1

$Ag_2[PtCl_6]$

No.	D (mm)	θ°	$Sin^2\theta$ (x 10^5)	A (x 10^5)	a^2 (Å^2)	a (Å)
1	16.22	8.11	1 995	665	89.364	9.453
2	27.02	13.51	5 458	682	87.137	9.335
3	31.75	15.87	7 478	680	87.393	9.348
4	38.47	19.23	10 848	678	87.651	9.362
5	41.60	20.80	12 610	664	89.499	9.460
6	42.40	21.20	13 077	654	90.868	9.533
7	47.90	23.95	16 508	688	86.374	9.294
8	50.77	25.38	18 372	680	87.393	9.348
9	55.95	27.97	21 997	687	86.503	9.301
10	58.55	29.27	23 905	683	87.009	9.328
11	63.13	31.56	27 394	660	90.042	9.500
12	65.60	32.80	29 345	682	87.137	9.335
13	72.13	36.06	34 648	679	87.522	9.355
14	76.72	38.36	38 514	688	86.377	9.294
15	79.22	39.61	40 648	689	86.232	9.287
16	85.45	42.72	45 156	674	88.171	9.990
17	88.68	44.34	48 884	679	87.522	9.355

In this table only the first seventeen reflection lines observed on the debyegram are shown.

After the results have been refined and an error calculus has been made, the parameter of the elementary cell is : a = 9.340 Å for the $Ag_2[PtCl_6]$.

The $\sin^2\theta_{calc}$ was calculated by means of this value and with $(h^2 + k^2 + l^2)$ their agreement with $\sin^2\theta_{obs}$ being shown in table 2.

Table 2

$Ag_2[PtCl_6]$

No.	$\Sigma(h^2k^2l^2)$	hkl	$Sin^2\theta \times 10^4_{obs}$	$Sin^2\theta \times 10^4_{calc}$
1	3	111	200	204
2	8	220	546	545
3	11	311	748	749
4	16	400	1 085	1 090
5	19	331	1 269	1 294
6	20	420	1 322	1 362
7	24	422	1 644	1 635
8	27	511	1 837	1 839
9	32	440	2 198	2 180
10	35	531	2 385	2 384
11	40	620	2 729	2 725
12	43	533	2 930	2 929
13	51	711	3 469	3 474
14	56	642	3 851	3 815
15	59	553	4 055	4 020
16	67	733	4 566	4 564
17	72	822	4 904	4 905

The values of the $\sin^2\theta_{obs}$ from this table represent the arithmetic mean of the $\sin^2\theta$ values, for each reflection angle "θ", in the above six debyegrams. The reflections for which Miller's indices are in the relation : $h + k = 2n$; $h + l = 2n$; $k + l = 2n$ result from the same table. This demonstrates the existence of the face centered cubic structure.

The isomorphism of the $K_2[PtCl_6]$ and $Ag_2[PtCl_6]$ can be easily noticed by comparing the chemical formulas, the ionic radii and the cell structures.

$Ag_2[PtCl_6]$ is in conclusion a Fm3m cubic structure like $K_2[PtCl_6]$. It has been noticed for $Ag_2[PtCl_6]$ that when the cationic radius diminishes the regularity in the decrease of the parameters of the elementary cell is preserved, as for the other compounds of the same type shown in the following table.

Table 3

$X_2[PtCl_6]$

Ion X^+	Ionic radius (Å)	Parameters of the unit cell (Å)
Ag^+	1.26	9.340
K^+	1.33	9.725
Tl^+	1.44	9.750
NH_4^+	1.48	9.830
Rb^+	1.48	9.884
Cs^+	1.69	10.192

In the case of $Ca[PtCl_6] \cdot 8H_2O$, after a five hours exposure of the sample to X-rays, three debyegrams are obtained by using Straumanis method.

The debyegrams have been measured with a roentgenographic recorder microphotometer (Zeiss) and the results of the measurements for the first fifteen diffraction lines, for one of the three films are shown in table 4, col D (mm). The Bragg's angle "θ" and then $\sin^2\theta$ are obtained.

After successive "trials and errors", with the quadratic formulas of the high symmetry systems, one reaches the conclusion that the system in which $Ca[PtCl_6] \cdot 8H_2O$ is crystallized is a rhombic one and therefore the folowing formula has been used :

$$\sin^2\theta = A h^2 + B k^2 + C l^2$$

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2}; \quad B = \frac{\lambda^2}{4\,b^2}; \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$$

The three unknown values A, B, C are calculated by means of a classical method for the rhombic system elaborated by H. Lipson [9]. This method has been used to find out the approximate value "A".

$$A \simeq 0.4 \sin^2\theta_m / M^{2/3}$$

where "M" represents the number of the diffraction lines on the debyegram up to the "θ_m" angle.

---

[9] R. W. M. D'Eye and E. Wait, "X-Ray Powder Photography", Butterworth, London, 1961, p. 88.

When the "A" value is obtained the other two values "B" and "C" are found by the "trials and errors" method.

Thus :

$$A = 0.0097 ; \; B = 0.0130 ; \; C = 0.0046$$

and whence

$$a = 7.827 \text{ Å} ; \; b = 6.761 \text{ Å} ; \; c = 11.365 \text{ Å}$$

The agreement between $\sin^2 \theta_{obs}$ and $\sin^2\theta_{calc}$, by using these parameters and Miller's indices of the reflections, is shown in the table 4.

Tabel 4

$Ca\,[PtCl_6].\,8H_2O$

No.	D (mm)	θ^0	$\sin^2\theta \times 10^4_{obs}$	$\sin^2\theta \times 10^4_{calc}$	hkl
1	8.71	8.570	222	227	110
2	9.64	9.486	271	273	111
3	10.48	10.312	320	314	012
4	12.05	11.857	422	411	112
5	13.47	13.254	525	520	020
6	14.64	14.406	619	617	120
7	15.67	15.419	707	704	022
8	16.91	16.639	820	820	104
9	17.96	17.673	922	908	220
10	18.85	18.548	1 017	1 003	310
11	19.85	19.532	1 117	1 124	204
12	20.57	20.241	1 197	1 170	030
13	21.11	20.772	1 258	1 267	131
14	21.70	21.353	1 326	1 322	223
15	22.40	22.042	1 408	1 393	320

The crystalline system of the $Ca\,[PtCl_6] \cdot 8H_2O$ compound is rhombic, centred on the C faces because from the h, k, l reflections, the sum of the h + k indices is an even number.

Finally for $Ca\,[PtCl_6] \cdot 8H_2O$ and $Cd\,[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ we can remark that although Ca^{2+} and Cd^{2+} have very similar ionic radii, the crystalline systems of these compounds are different. $Cd\,[PtCl_6]\;6H_2O$ crystallized in a rhomboedric system (in accordance with the last studies) and $Ca\,[PtCl_6] \cdot 8H_2O$ is crystallized in a rhombic system according to our study.

The difference between the two crystalline systems is due only to the two more water molecules in the $Ca\,[PtCl_6] \cdot 8H_2O$ compound.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 291–296 (1967)

POLYACYLAMIDRAZONES AND POLY(1,2,4-TRIAZOLES) BY THE REACTION BETWEEN DIIMIDATES AND DIHYDRAZIDES

GEORGETA CARACULACU and I. ZUGRĂVESCU

Institute of Macromolecular Chemistry "P. Poni", Jassy, Aleea Gr. Ghica Vodă, 41A,

Received October 24, 1966

A new class of polymers polyacylamidrazones has been prepared by the reaction between diimidates and dihydrazides in NMP at 160–170°. The polyacylamidrazones were converted into high molecular weight poly(1,2,4-triazoles) by thermal cyclodehydration at 150–300° under water removal. The inherent viscosities of poly(1,2,4-triazoles) are increased $\eta_{inh}=0.6-1.05$. These polymers are extremely thermally and oxidatively stable and decompose between 450–500°. Clear films could be obtained by drying a polyacylamidrazone solution in DMSO at 200°.

INTRODUCTION

In a former paper it has been shown [1] that by the polycondensation reaction of diimidates with dihydrazides either poly(1,3,4-oxadiazoles) or poly(1,2,4-triazoles) could be obtained, depending on the form of diimidates; free bases or their salts.

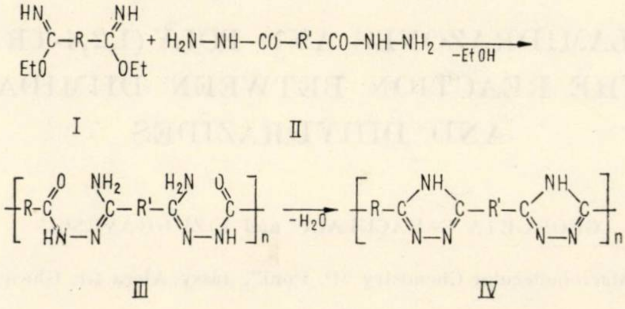
We have extended the reaction between hydrazides and imidates free bases [2,3] to difunctional products, I, II. In a former phase polyacylamidrazones III (a new class of polymers) are obtained which were converted into high macromolecular weight poly(1,2,4-triazoles) IV by a thermal cyclodehydration reaction. The structural units of these polymers include triazolic rings alternating with aromatic rings and different aliphatic radicals.

---

[1] In press.

[2] E. S. Brown and J. B. Polya, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5151.

[3] I. Postovki and N. N. Vereschiagina, *Zhur. obshchei Khim.*, **29**, 2139 (1959).



EXPERIMENTAL

We have now extended these reactions to the monomers : succinic acid dihydrazide, sebacic acid dihydrazide, diethyliminoadipate and diethyliminoterephthalate,[4] free bases.

The free bases of diimidates may be obtained by treating the salts with 33 % potassium carbonate solution, extracting immediately with ether and drying on anhydrous Na_2SO_4.

The polycondensation reaction

Equimolar amounts of dihydrazides I and diimidates II were added to N-methylpyrrolidone (NMP) (= 16 %). This mixture was refluxed for two hours at 160 – 170°. The polyacylamidrazones III were viscous gels, which were poured into ethanol-water in order to separate the solid polymers. The polyacylamidrazones are white powders.

The solvent was purified by boiling with 4,4′-dibenzyl diisocyanate in order to remove the moisture and other active hydrogen compounds, distilled and kept under anhydrous conditions in nitrogen atmosphere.

Polymer melt temperatures and inherent viscosities (η_{inh}), were obtained by the methods of polymer characterization as recommended by Sorensen and Campbell.[5]

The thermogravimetric analysis was carried out on thermogravimetric balances Ugine-Eyraud and the programmed thermogravimetric analysis (TGA) is reproduced in figures 1,2,3.

The infrared absorption spectra were recorded with the SP 200 spectrophotometer in KBr pellets.

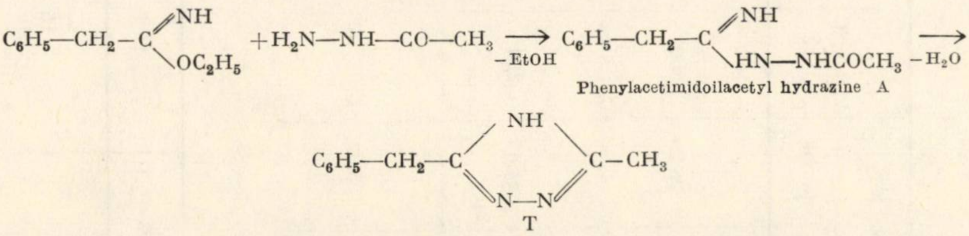
The thermal cyclodehydration of polyacylamidrazones was made for 10 – 15 h in a 3 – 4 mm vacuum, in solid state at established temperatures by TGA for each of the polymers. The cyclization was controlled by modification of the polymer solubilities and infrared absorption spectra.

[4] E. C. Taylor, O. Vogel and C. C. Cheng, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2442 (1959).

[5] W. R. Sorensen and T. W. Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Interscience, New York, 1961, p. 33 – 55.

RESULTS AND DISCUSSION

In order to check the general reaction and to specify the experimental conditions we have studied a monofunctional model :



The model compound A prepared [3] was investigated by thermogravimetric analysis (figure 1). It will be noted that below 122° the weight loss is entirely due to the loss of moisture. The weight loss 11.9% between 120–160° is due to the conversion of the acylamidrazones into 1,2,4-triazole, T that corresponds to theoretical amounts of reaction water 12.3%.

According to these analyses the conversion was carried out by gradually heating till 170° in vacuum when the triazol derivative was obtained. A thermogravimetric analysis accomplished on the triazol derivative, indicates no transformation below the decomposition temperature 208°.

When the reaction between ethylphenylacetimidate and acetichydrazide is carried out in NMP at 160–170°, 3-methyl, 5-phenyl, 1,2,4-triazole is directly formed without the intermediary amidrazone.

The resulted, 1,2,4-triazole derivative was characterized by microanalysis, infrared absorption spectra and thermogravimetric analysis.

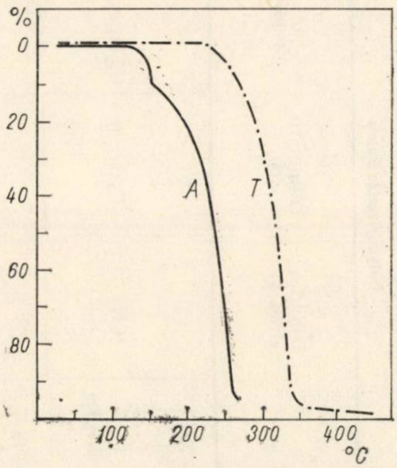


Fig. 1. – TGA determination of model compound.

Curve *A* — acylamidrazone :
Curve *T* — 3-methyl, 5-phenyl, 1,2,4-triazole.

By accomplishing the polycondensation reaction of diimidates and dihydrazides in EtOH with a view of seizing the amidrazonic phase III, only low macromolecular weight polymers were obtained even though the mixture was refluxed for several days.

By using NMP as solvent polyacylamidrazones with viscosities ranging from 0.15–0.23 were obtained.

We mention that monofunctional compounds in NMP lead exclusively to triazole derivatives while the difunctional compounds react by forming polyacylamidrazones polymers, which convert into poly(1,2,4-triazoles) by thermal cyclodehydration. In table 1 analytical data of polyacylamidrazones are presented.

Table 1

Polyacylamidrazones

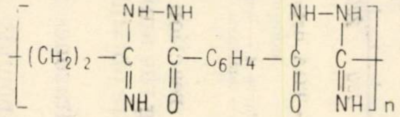
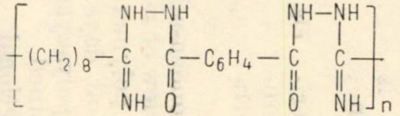
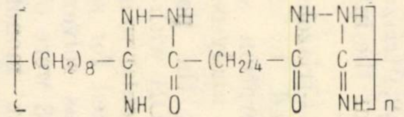
Polymer	Repeating unit	Dihydrazides R	Diimidates R′	Formula	Analysis N %		P.M.T. °C	Inherent viscosities 1% DMSO
					calc. for	found		
IIIac	 $\left[(CH_2)_2-C(=NH)-NH-NH-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-NH-NH-C(=NH)-\right]_n$	$-(CH_2)_2-$	$-C_6H_4-p$	$C_{12}H_{14}N_6O_2$	30.63	28.29	300	0.23
IIIbc	 $\left[(CH_2)_8-C(=NH)-NH-NH-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-NH-NH-C(=NH)-\right]_n$	$-(CH_2)_8-$	$-C_6H_4-p$	$C_{18}H_{26}N_6O_2$	24.46	24.66	250	0.13
IIIbd	 $\left[(CH_2)_8-C(=NH)-NH-NH-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-NH-NH-C(=NH)-\right]_n$	$-(CH_2)_8-$	$-(CH_2)_4-$	$C_{16}H_{30}N_6O_2$	24.85	25.32	140–45	0.15

Table 2

Thermal cyclodehydration: polyacylamidrazones and conversion conditions

Polymer	Conversion wt. loss %	Theor. wt. loss %	Conversion temperature °C	Time hr
IIIac	13.70	12.20	150–300	—
IIIbc	10.05	9.42	150–300	15
IIIbd	11.90	10.09	190–300	10

The polymers described in table 1 softened depending on their structure. The IIIac, and IIIbc polymers are soluble in dimethylsulfoxide (DMSO) and dimethylformamide (DMF). The aliphatic units in IIIbd gave it partial solubility in EtOH. The polymers IIIac and IIIbc do not soften below 250° and the polymer IIIbd softens at about 140–145° due to linear structure. The poly(1,2,4-triazoles) have a very high mechanical resistance; they cannot be usually crushed.

Conversion of polyacylamidrazones into poly(1,2,4,-triazoles)

The conversion of polyacylamidrazones into poly triazoles was investigated by means of TGA in order to establish the specific conversion of each polyacylamidrazone into polytriazole.

Thus in figure 2, curve IIIbc, it will be noted that below 140° the minor weight changes are due to the loss of moisture (3.76%). Between 150–300° the recorded weight changes (9.42%) are due to the reaction water with simultaneous conversion into poly(1,2,4-triazoles), which corresponds to the theoretical determination for two moles of water in a polymer unit (10.5%). Curve IIIbd : the weight loss found (10%) corresponds to the weight loss calculated for a polymer unit (11.9%) between 180–300°. These processes are not perfectly distinct because of their interference.

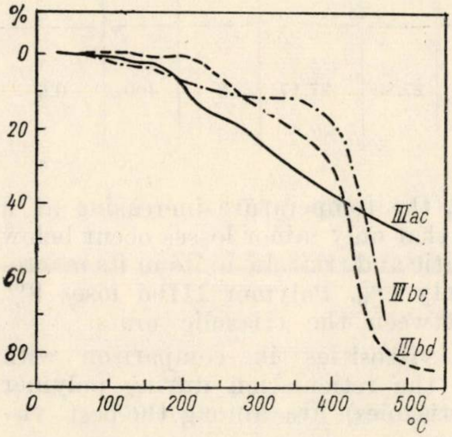


Fig. 2. — Programmed thermogravimetric analysis of polyacylamidrazones.

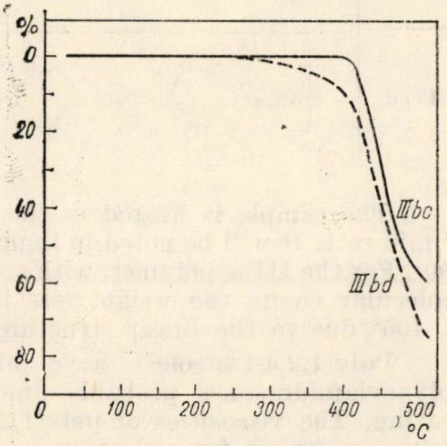


Fig. 3. — The thermogravimetric curves of polytriazoles.

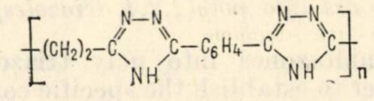
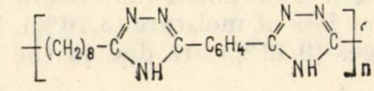
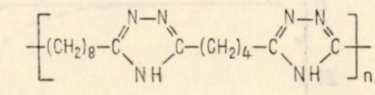
In table 2 the conversion conditions of polyacylamidrazones into poly(1,2,4-triazoles) are shown. This conversion was carried out by heating, at the specific temperature (determined by TGA), of each polymer, in vacuum, for 10–15 h.

In table 3 analytical data of heat stabilities and the inherent viscosities of poly(1,2,4-triazoles) IIIbc and IIIbd are given.

The polytriazoles were tested for heat stability by the standard thermogravimetric analysis (figure 3).

Table 3

Poly(1,2,4,-triazoles)

Polymer	Repeating unit	Analysis N %		Thermal stabilities		Inherent viscosities (m-cresol 0.5 %)
		calc. for	found	Weight loss %	temp. °C	
IVac		35.28	34.28	—	—	—
IVbc		26.08	25.00	1	400	1.05
IVbd		27.80	27.17	8	400	0.6

The sample is heated in the air, the temperature increasing at a 7°/min rate. It will be noted in figure 3 that only minor losses occur below 400°. For the IIIbc polymer, with aromatic and triazolic units in its macromolecular chain, the weight loss is only 1%. Polymer IIIbd loses 8% at 400° due to the linear structure between the triazolic units.

Poly(1,2,4-triazoles) have high viscosities in comparison with polyacylamidrazones probable due to the reticulation during polymer heating. The viscosities of poly(1,2,4-triazoles) are among the best viscosities recorded for polytriazoles. [6]

The infrared absorption spectra of these polymers are in agreement with the infrared spectra of model compounds. The presence of peaks at 3 000—3 500 cm^{-1} specific to the —NH - and - NH_2 group as well as to the —CO—NH— at 1660 cm^{-1} is in agreement with the polyacylamidrazone assumed structure.

By the cyclodehydration the peaks are decreasing and new peaks appear at 2 500, 2 570 and 1 660 cm^{-1} due to the triazolic rings. These peaks have been found also by Witkop and co-workers. [7]

The clear, adhesive and thermally resistant films, could be cast conveniently from the solution of polyacylamidrazones in DMSO by heating at 200—250°.

Acknowledgement. — The authors wish to express their thanks to Mr. Bostan Marcel for his help in obtaining the TGA curves.

---

[6] C. J. Abshire and C. S. Marvel, *Makromol. Chem.*, **44—46**, 388 (1961).

[7] B. Witkop, J. B. Patrik and H. M. Kissman, *Chem. Ber.*, **85**, 949 (1952).

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 297–303 (1967)

L'ÉTUDE DE LA RÉVERSIBILITÉ DE L'OXYDATION RADIOLYTIQUE DES IONS I^-, EN PRÉSENCE DE KH_2PO_4

I. A. ATANASIU et MARIA FITI

Institut de Physique Atomique
B. P. 35, Bucarest

Reçu le 22 novembre 1966

On a étudié l'action des radiations γ-Co^{60} sur la solution aqueuse de KI en présence et en absence de KH_2PO_4. Les résultats obtenus apportent de nouvelles données concernant la réaction d'oxydation radiolytique de certains anions par la voie de la libération des électrons hydratés. Cette réaction jou un rôle important quant à la réversibilité du processus radiolytique.

INTRODUCTION

La radiolyse des solutions aqueuses des ions d'halogènes en général, et particulièrement celle des ions I^- fait l'objet de nombreuses recherches [1–4]; néanmoins son mécanisme de réactions n'a pas été entièrement élucidé jusqu'à présent.

Dans le cas d'oxydation radiolytique des ions I^-, il est bien connu que la valeur du pH influe sur le degré d'oxydation et aussi que la chute rapide du rendement radiochimique a lieu par l'augmentation de la dose, grâce à la réversibilité du processus.

La réaction principale qui a lieu dans ce système est l'oxydation par le radical $\dot{O}H$:

$$I^- + \dot{O}H \rightarrow I + OH^- \tag{1}$$

La présence de l'oxygène et l'augmentation de l'acidité favorisent l'oxydation de l'ion I^- ; cet effet a été expliqué par les réactions suivantes :

$$I^- + H + H^+ \rightarrow I + H_2 \tag{2}$$

$$I^- + HO_2H^+ \rightarrow I + H_2O_2 \tag{3}$$

$$I + I \rightarrow I_2 \tag{4}$$

---

[1] E. R. JOHNSON, *J. Phys. Chem.*, **21**, 1417 (1953).

[2] H. A. SCHWARZ, J. P. LOSEE et A. O. ALLEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4693 (1954).

[3] C. B. SENVAR et E. J. HART, « Proc. Second Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy », Genève, **29**, 19 (1958).

[4] V. J. LINNENBOM et C. H. CHEEK, « XXe Congrès IUPAC », Moscou, 1965, Abstract B-88.

La réversibilité du processus a été attribuée à l'équilibre exprimé par la réaction (3).

Récemment, Linnenbom et collab.[4] ont considéré le problème de la réversibilité de ce processus, en partant d'une hypothèse ignorée jusqu'ici, d'après laquelle la réaction (1) doit être considérée comme un équilibre thermodynamique :

$$X^- + OH \rightleftharpoons X + OH^- \qquad (1)$$

où X est le halogène.

D'autre part, le travail de Matheson et collab.,[5] concernant la photolyse en poulse de certains anions en solution aqueuse, apporte des preuves intéressantes quant à l'oxydation des anions, par mise en liberté de l'électron hydraté d'après la réaction générale :

$$A^-_{aq} \rightarrow A + e^-_{aq} \qquad (5)$$

où A est l'anion.

Cette réaction a été indirectement proposée par Anbar et collab.[6] dans l'étude de la radiolyse de la solution aqueuse de KI et N_2O, en présence des ions F^-, Cl^-, Br^-.

Ces résultats s'avèrent être très utiles, sans être néanmoins considérés d'une manière unitaire, ce qui fait que pour les particularités de ce système radiolytique il n'existe pas encore un mécanisme de réactions compréhensif.

En partant de cette situation, nous avons apprécié que l'étude de l'effet de certains agents tampon, peut contribuer à l'élucidation des problèmes.

Comme tampon a été choisi, au début, l'anion Brönsted $H_2PO_4^-$ qui manifeste une grande réactivité vers l'électron hydraté, d'après la réaction[7,8] :

$$H_2PO_4^- + e^-_{aq} \rightarrow H + HPO_4^{2-} + H_2O \qquad (6)$$

Afin de simplifier le tableau des transformations qui ont lieu dans ce processus, nous avons choisi les conditions expérimentales les plus simples.

En vue de l'étude des réactions (1) et (5) nous avons travaillé sous vide au $pH > 4,5$, ce qui empêche l'apparition des réactions (2) et (3).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Afin de préparer les solutions aqueuses de KI, en absence de l'air, on a utilisé la technique de la congélation répétée sous vide. Les substances employées sont d'une pureté analytique Merck et l'eau est tétradistillée en quartz. Pour l'irradiation, on a usé d'une source γ-Co^{60} ; l'intensité de la dose, déterminée par le dosimètre Fricke, a été de $1{,}10^{19}$ eV/ml h.

Pour l'analyse des produits finals de la radiolyse, l'iode moléculaire et l'eau oxygénée, nous avons utilisé des méthodes analytiques connues, l'hydrogène atomique étant identifié par la méthode de la spectrométrie de r.p.e.

---

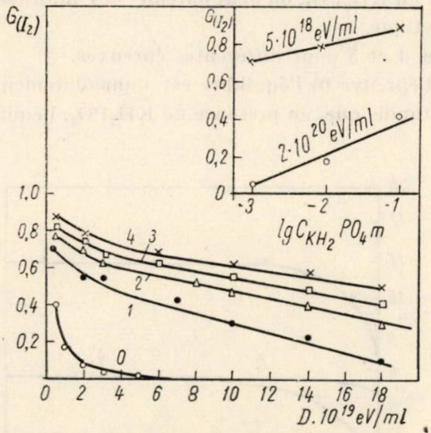
[5] M. S. MATHESON, V. A. MULAC et J. RABANI, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2613 (1963).

[6] M. ANBAR, D. MEYERSTEIN et P. NETA, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2967 (1964).

[7] J. K. THOMAS, S. GORDON et E. J. HART, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1524 (1964).

[8] L. KEVAN, P. N. MOORTHY et J. WEISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5 (1964).

Sur la figure 1 on représente les résultats concernant la variation du rendement radiochimique $G(I_2)$, en fonction de la dose d'irradiation, pour différentes concentrations de KH_2PO_4.



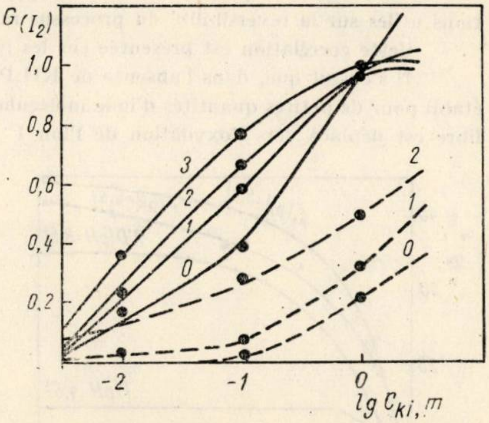


Fig. 1. — La variation de $G(I_2)$, en fonction de la dose d'irradiation γ et de la concentration du KH_2PO_4 dans la radiolyse de la solution 0,1 M KI.
0, Absence de KH_2PO_4 ;
1, 10^{-3}M KH_2PO_4 ; *2*, 10^{-2}M KH_2PO_4 ; *3*, 10^{-1}M KH_2PO_4 ; *4*, 2.10^{-1}M KH_2PO_4.

Fig. 2. — La variation de $G(I_2)$, en fonction de la concentration de UI pour différentes concentrations de KH_2PO_4.
—— $D = 2{,}10^{20}$ eV/ml – – – $D = 5.10^{18}$ eV/ml.
0, Absence de KH_2PO_4 ; *1*, 10^{-3} M KH_2PO_4 ; *2*, 10^{-2} M KH_2PO_4 ; *3*, 10^{-1} M KH_2PO_4.

Ces résultats montrent que, en présence de l'anion de $H_2PO_4^-$ a lieu une augmentation du processus d'oxydation des ions I^-, mise en évidence par deux effets ; le déplacement d'équilibre vers l'oxydation des ions I^- et, en même temps, la croissance de la valeur initiale du $G(I_2)$.

La variation du $G(I_2)$, par rapport à la concentration de KI, pour différentes valeurs de la concentration de KH_2PO_4 et pour deux valeurs de la dose d'irradiation, est présentée sur la figure 2. On remarque que le processus d'oxydation est encore très complexe (étant déterminé par la concentration de KI, KH_2PO_4, dose, pH, etc.) et que pour les petites doses, l'effet obtenu par l'introduction de l'anion $H_2PO_4^-$ est diminué par l'augmentation de la concentration de KI.

Sur la figure 3 on présente les résultats, concernant la variation du $G(H_2O_2)$, en fonction de la dose, pour différentes valeurs de la concentration du KH_2PO_4. On voit que $G(H_2O_2)$ augmente en présence de KH_2PO_4, pendant que, par l'augmentation de la dose, sa diminution est plus lente.

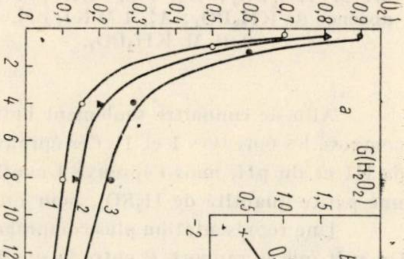


Fig. 3. — La variation de $G(H_2O_2)$, en fonction de la dose d'irradiation γ et de la concentration du KH_2PO_4 et KI :
a, $C_{KI} = 0{,}1$ M ; *b*, $C_{KH_2PO_4} = 0{,}1$ M ; *1*, 10^{-3} M KH_2PO_4 ; *2*, 10^{-2} M KH_2PO_4 ; *3*, 10^{-1} M KH_2PO_4.

Pour expliquer l'action du KH_2PO_4 on peut considérer, au commencement, que l'équilibre d'oxydation est déplacé, dû au fait que l'anion $H_2PO_4^-$ réagit avec les ions OH^-, se formant par la réaction (1), et que par conséquent le pH reste constant.

En absence de KH_2PO_4 la formation d'iode moléculaire par l'oxydation est associée à l'augmentation du pH. En étudiant la corrélation entre la concentration d'iode formée à l'équilibre et la variation du pH, en absence et en présence du KH_2PO_4, on peut obtenir des informations utiles sur la réversibilité du processus radiolytique.

Cette corrélation est présentée sur les figures 4 et 5 pour différentes épreuves.

Il s'ensuit que, dans l'absence de KH_2PO_4 (l'épreuve 0) l'équilibre est immédiatement établi pour de petites quantités d'iode moléculaire, tandis que, en présence de KH_2PO_4, l'équilibre est déplacé vers l'oxydation de l'ion I^-.

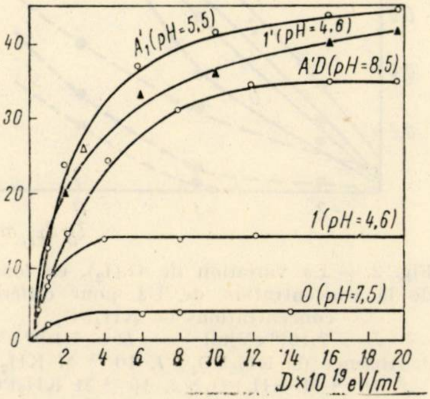


Fig. 4. — La courbe rendement-dose pour différentes compositions de la solution de KI. 0, 0,1 M KI, pH = 7,5, absence de KH_2PO_4 ; *1.* 0,1 M KI, pH = 4,6, absence de KH_2PO_4 ; *1'*, 0,1 M KI, pH = 4,6, 0.1 M KH_2PO_4 ; A_0', 1 M KI, pH = 8,5, absence de KH_2PO_4 ; A_1', 1 M KI, pH = 5,5, 0,01 M KH_2PO_4.

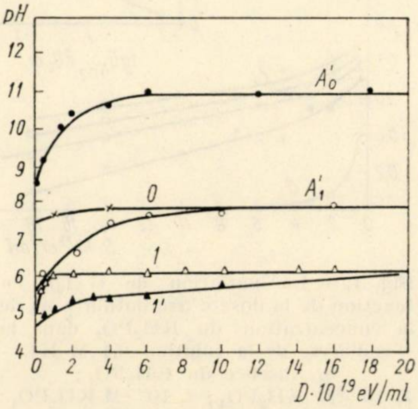


Fig. 5. — La variation du pH en fonction de la dose d'irradiation des différentes solutions de KI. *0*, 0,1 M KI, pH = 7,5, absence de KH_2PO_4 ; *1*, 0,1 M KI, pH = 4,6, absence de KH_2PO_4 ; *1'*, 0,1 M KI, pH = 4,6, 0,1 M KH_2PO_4 ; A_0', 1 M KI, pH = 8,5 absence de KH_2PO_4 ; A_1', 1 M KI, pH = 5,5, 0,01 M KH_2PO_4.

Afin de connaître seulement l'effet obtenu par l'introduction de l'anion $H_2PO_4^-$, on a comparé les épreuves 1 et 1'. Ces épreuves sont identiques au point de vue de la concentration de KI et du pH, mais l'épreuve 1 contient 0,1 M de KH_2PO_4 tandis que l'épreuve 1' contient une petite quantité de H_2SO_4, pour que l'on puisse réaliser le même pH (figures 4,5).

Une représentation plus compréhensible de cette corrélation est donnée dans le tableau 1. On voit que le rapport *R* entre la quantité d'iode formée à l'équilibre et la variation du pH augmente avec la concentration de KI et KH_2PO_4. Il est connu le fait que l'anion $H_2PO_4^-$ est en même temps un « scavenger » efficient pour e_{aq}^-. Afin de comprendre l'action du $H_2PO_4^-$ dans ce processus, on a étudié, en même temps, l'effet produit par un autre agent tampon, le mélange de Na_2HPO_4 et d'acide citrique (l'épreuve 1''). On voit que l'anion $H_2PO_4^-$ est plus efficient, évidemment dû à sa réactivité vers l'électron hydraté.

L'augmentation de la concentration de KI et KH_2PO_4, au-dessus de la valeur 0,2 M, produit l'oxydation des ions I^-, même en absence de l'irradiation, par une simple exposition des épreuves à la lumière du jour (a_1 et a).

On voit que la valeur *R* est plus grande pour l'épreuve a_1 qui contient 0,1 M KH_2PO_4 et plus petite dans le cas de l'épreuve a_2 (presque égale à celle de l'épreuve γ-irradiée A_1').

Evidemment, dans les épreuves a_1 et a_2 l'oxydation des ions I^- ne peut pas être attribuée au radical OH, qui se forme seulement par l'action des radiations ionisantes, mais s'explique par les réactions successives (5) et (6).

La réaction (6) a lieu même dans les conditions de la radiolyse γ de la solution aqueuse de KH_2PO_4 congelée, comme il a été montré par Kevan et collab.[8]

Pour vérifier la contribution de cette réaction dans la radiolyse de la solution de KI, on a étudié aussi la radiolyse de la solution congelée de KI, en présence et en absence de KH_2PO_4.

Tableau 1

Épreuve	C_{KI} M	$C_{KH_2PO_4}$ M	pH_i	pH	$C(I_2)_e$	$R=\frac{C(I_2)_e}{pH}$	Observations
0	0,1	—	7,5	0,35	$0{,}35.10^{-4}$	1.10^{-4}	
1	0,1	—	4,6	1,50	$1{,}45.10^{-4}$	$0{,}45.10^{-4}$	
1′	0,1	0,1	4,6	1,50	$4{,}61.10^{-3}$	$3{,}06.10^{-3}$	
1″	0,1	—	4,6	2,60	$5{,}2.10^{-3}$	$2{,}00.10^{-3}$	mélange tampon : 0,1 M acide citrique 0,2 M Na_2HPO_4
A'_0	1	—	8,5	2,50	$3{,}6.10^{-3}$	$1{,}44.10^{-3}$	
A'_1	1	0,01	5,5	2,20	$4{,}5.10^{-3}$	$2{,}06.10^{-3}$	
a_1	1	0,1	4,5	0,15	$7{,}5.10^{-3}$	5.10^{-3}	en absence d'irradiation γ
a_2	1	—	2,1	2,90	$4{,}65.10^{-3}$	$1{,}5.10^{-3}$	—,,—

Dans l'absence de KH_2PO_4, l'oxydation des ions I^- est presque négligeable, tandis que, en présence de cet anion, le rendement d'oxydation croît jusqu'à la valeur $\simeq$ 3 moléc/100 eV, pour 0,1 M KI et 0,1 M KH_2PO_4.

Dans le cas de radiolyse de la solution aqueuse de KH_2PO_4, en absence de KI, Kevan et collab.[8] ont montré que l'hydrogène atomique qui résulte, dû à la réaction (6), est fixé dans la couche d'hydratation d'anion $H_2PO_4^-$ et peut être mis en évidence par la spectrométrie de r.p.e.

Dans notre cas, la présence de KI, supprime le signal r.p.e. d'hydrogène atomique ; cet effet croît avec l'augmentation de la concentration de KI, problème difficile à expliquer, dû au fait que l'oxydation des ions I^-, dans ces conditions, est attribuée premièrement aux réactions (5) et (6).

DISCUSSIONS

L'analyse des résultats obtenus, comparée à ceux existants dans la littérature, contribue à l'élucidation du mécanisme de réaction et de l'action du PH dans ce processus radiolytique.

L'idée de la réversibilité de la réaction (1) concorde avec le déplacement d'équilibre, vers l'oxydation des ions I^- en présence de l'anion $H_2PO_4^-$, mais n'explique pas complètement nos résultats.

L'anion $H_2PO_4^-$ participe à ce processus par les réactions suivantes :

$$H_2PO_4^- + e_{aq}^- \rightarrow H + HPO_4^{2-} + H_2O \tag{6}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \tag{7}$$

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_2O \tag{8}$$

Ainsi que l'on voit, l'anion $H_2PO_4^-$ joue, en même temps, le rôle d'agent tampon et de « scavenger » pour l'électron hydraté.

Il est possible que l'équilibre ion-radical, exprimé par la réaction (1) :

$$I^- + OH \rightleftharpoons I + OH^- ; \quad K_e = \frac{[I]\cdot[OH^-]}{[I][OH]} \tag{1}$$

soit déterminant dans ce processus. D'après la loi d'équilibre chimique pour une certaine valeur de la concentration des ions I^-, l'addition du KH_2PO_4 produira, grâce à la réaction (8) le déplacement d'équilibre, mais ne changera pas la valeur initiale de G (I_2). On peut attribuer ce dernier effet aux réactions successives (5) et (6) et implicitement à la réversibilité de la réaction (5).

Les résultats présentés sur le tableau 1 montrent que le rapport *R* croît au fur et à mesure que les concentrations de KI et de KH_2PO_4 augmentent. La présence de l'anion H_2PO_4, due aux réactions (6) et (8), favorise en même temps les réactions (1) et (5) et montre, par conséquent, leur réversibilité. Il est nécessaire aussi de considérer que dans ce système ont lieu aussi d'autres réactions, comme suit :

$$I_2 + e_{aq}^- \rightarrow I_2^- + H_2O \tag{9}$$

$$I_2^- \rightarrow I^- + I \tag{10}$$

$$e_{aq}^- + H_3O^+ \rightarrow H + H_2O \tag{11}$$

$$e_{aq}^- + e_{aq}^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \tag{12}$$

L'importance de la réaction (5) pour l'oxydation radiolytique des ions I^- est soutenue aussi par les résultats obtenus par Anbar et collab.[6]

En étudiant l'effet de la présence des ions d'halogènes F^-, Cl^-, Br^- sur la radiolyse de la solution aqueuse de KI et N_2O, Anbar a remarqué l'augmentation du G (I_2) par la croissance de la concentration des ions d'halogènes. Cet effet est aussi en rapport avec la nature de l'ion ; il croît de F^- à Br^-. L'auteur explique cet effet par la réaction :

$$X^- + H_2O \rightarrow X + e_{aq}^- \tag{5'}$$

où est F^-, Cl^-, Br^-.

Cette réaction est analogue à la réaction (5) et peut être attribuée aussi à l'ion I^- qui se trouve dans la même série chimique. En analysant les propriétés de ces anions on observe que leurs chaleurs d'hydratation augmentent de I^- à F^- et sont supérieures à celles de l'électron hydraté, calculées récemment par Baxendale.[9] Ces valeurs sont présentées sur le tableau 2.

Cette observation, à côté des résultats obtenus par Anbar,[6] met en évidence une corrélation entre la probabilité de la réaction (5) et la chaleur d'hydratation pour un certain anion. La probabilité de réaction est inverse proportionnelle à la chaleur d'hydratation, c'est-à-dire que dans le cas des grands anions qui ont une couche d'hydratation faiblement liée, l'électron peut former sa propre couche d'hydratation et quitter l'anion. Cette hypothèse, concernant le mécanisme de la réaction (5) concorde avec la petite quantité d'énergie nécessaire pour cette réaction, déterminée par voie photochimique[10] (5,7 eV).

Tableau 2

Halogène	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	e^-
Chaleur d'hydratation kcal/mole	113	79	72	63	40

Dans le cas du processus radiolytique, nous supposons que l'énergie de réaction est fournie par les molécules d'eau excitées. D'autre part, les résultats, concernant la radiolyse des solutions congelées et l'oxydation de l'ion I^-, en absence de l'irradiation γ par de grandes concentrations de KI et KH_2PO_4, montrent que la réaction (5) peut être favorisée par l'augmentation de la force ionique de la solution.

Il est possible que, par l'augmentation de l'intensité du champ électrique de la solution, la structure de la couche d'hydratation de l'anion I^- soit perturbée et par conséquent, la libération de l'électron hydraté soit favorisée. Dans les solutions congelées, l'augmentation de la concentration des anions I^- et $H_2PO_4^-$ favorise l'oxydation de l'ion I^- et, en même temps, la recombinaison de l'hydrogène résultant par la réaction (6).

En conclusion, nos résultats apportent de nouveaux témoignages sur la réaction d'oxydation des anions par la libération des électrons hydratés. Il s'ensuit que la réaction (5) est possible aussi par la voie radiolytique et sa probabilité d'apparition est déterminée par la nature et les propriétés d'hydratation de l'anion en solution.

---

[9] J. H. Baxendale, *Radiation Res.*, Suppl., 4, 139 (1964).

[10] H. C. Sutton, « Radiation Effects in Physics Chemistry and Biology », Ed. M. Ebert et A. Howard, North Holland Publ. Comp., 1963, p. 53.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 297 – 303 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 305–310 (1967)

L'ÉTUDE DES INTERACTIONS MOLÉCULAIRES DANS LES MÉLANGES BINAIRES D'ACIDES SÉLÉNIEUX ET PERCHLORIQUE PAR LA SPECTROSCOPIE DE L'INFRAROUGE

CRISTINA MANDRAVEL

Institut Pédagogique de Bucarest, Faculté de Physique et Chimie,
Şos. Panduri, 90

Reçu le 16 juillet 1966

Le présent travail, qui continue les travaux concernant la caractérisation de l'interaction acide-basique dans les mélanges binaires d'acides anhydres, étudie les spectres de l'infrarouge d'une série de mélanges d'acides sélénieux et perchlorique. Par l'examen des fréquences caractéristiques aux ions, qui apparaissent comme le résultat de l'interaction, on peut tirer la conclusion que l'acide sélénieux se comporte comme une base en présence de l'acide perchlorique. On compare, dans des conditions similaires, la stabilité du composé analogue de l'acide phosphorique avec l'acide perchlorique et l'on retrouve le même ordre dans la série, donnée par Arlman, sur la tendance des ions positifs complexes de dissocier en cédant le proton.

L'étude de l'interaction entre les molécules, dans le cas des mélanges binaires d'acides inorganiques à l'état d'anhydre, présente, d'une part, un intérêt pratique (dû au fait que les mélanges binaires d'acides inorganiques sont employés sur une grande échelle dans la catalyse acide, en vue de la préparation d'un grand nombre de combinaisons organiques) et d'autre part un intérêt strictement théorique, vu que dans ces mélanges les fonctions acides de chaque composant, ainsi que la stabilité et la capacité d'oxydation changent nettement en fonction du partenaire — ce qui est très important pour l'étude du mécanisme des réactions ayant lieu avec la participation de ces acides.

Les ouvrages portant sur ces aspects de l'étude de l'interaction ont été publiés entre 1920—1929 et aussi entre 1947—1964.[1-8]

---

[1] A. Hantsch, *Z. Elektrochem.*, **29**, 434 (1923) ; **30**, 601 (1923) ; **31**, 44 (1925).

[2] E. T. Arlman, *Rec. Trav. chim.*, **56**, 919 (1937) ; **58**, 873 (1939).

[3] M. I. Usanovitch et T. V. Sumarochova, *Zhur. obshchei Khim.*, **17**, 162, 1415 (1947) ; **18**, 702 (1947).

[4] T. A. Cranston et H. P. Brown, *J. Roy. Tehn. Coll.*, **3**, 569 (1936).

[5] R. A. Marcus et I. M. Fresco, *J. Chem. Phys.*, **27**, 564 (1957).

[6] S. A. Schiucarev, T. G. Balischeva et C. Borcea-Mandravel, *Zhur. neorg. Khim.*, **18**, 1437 (1963).

[7] *Vestnik Leningrad Univ.*, **4**, 147 (1964).

[8] Sbornik « Khimia i termodinamica rastvorov », 1964, Leningrad.

Afin de continuer les travaux concernant la caractérisation de l'interaction dans les mélanges d'acides à l'aide de la spectroscopie moléculaire de l'infrarouge,[6] nous nous sommes proposé d'étudier ce phénomène quant aux mélanges d'acides sélénieux et perchlorique.

On peut encore mentionner un autre travail publié en 1929, appartenant à Arlman [2] qui y étudie — au point de vue électrochimique, rœntgénographique et calorimétrique — la combinaison résultée à la suite de la réaction d'une mole d'acide sélénieux avec une mole d'acide perchlorique.

$$HClO_4 + H_2SeO_3 = [Se\,(OH)_3]\,ClO_4.$$

Dans le présent travail nous nous sommes proposé de mettre en évidence la somme des changements qui ont lieu jusqu'au parachèvement de l'interaction acide-basique.

Dans ce but, il était nécessaire d'effectuer l'étude comparative des spectres d'une série de mélanges en différentes proportions de ces deux partenaires.

En ce qui concerne l'étude spectroscopique des composants purs, celle de H_2SeO_3 a été effectuée, en détail, par A. Simon et R. Paëtzold,[9] R. Detoni et D. Hadzi[10] et celle du $HClO_4$ par M. Falk et P. Giguere.[11]

En vue de l'interprétation des spectres des mélanges binaires, on représente sur le tableau 1 les attributions des fréquences des différentes manières de vibration de la molécule H_2SeO_3.

Tableau 1

Les attributions des fréquences aux différentes manières de vibration dans les molécules des acides purs (exprimées en cm^{-1}) d'après des indications bibliographiques,[9–12] dans la région étudiée

Molécule	Manière de vibration				
	ν OH valencielle	$\nu\varepsilon = 0$ valencielle		$\delta\varepsilon - OH$ de déform.	$\nu\varepsilon - 0$ valencielle sym.
		asym.	sym.		
$HClO_4$	3 390	1 315	1 040	1213	740
H_2SeO_3	2 950	1 130	860	1255	685

L'étude des vibrations de la molécule d'acide perchlorique[12] et les données sur la diffraction des électrons[13] ont montré que la molécule de $HClO_4$ correspond au groupe de symétrie C_{3v} et que les vibrations observées dans le spectre de I.R. ont les attributions suivantes (voir tableau 1) :

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La partie pratique du travail comporte trois étapes : la préparation des substances anhydres pures et leurs mélanges binaires, l'analyse chimique de celles-ci et la technique des spectres.

L'acide sélénieux utilisé, de marque soviétique *p.a.* a été cristallisé deux fois, à partir d'une solution aqueuse. L'acide perchlorique anhydre a été préparé, d'après Van Wyk,[14] par la distillation *in vacuum* de l'acide, obtenu par l'action du $KClO_4$ solide avec H_2SO_4 chimiquement pur 96,3 %.

---

[9] A. Simon et R. Paëtzold, *Z. anorg. allg. Chem.*, **201**, 246 (1959).

[10] R. Detoni et D. Hadzi, *J. Chem. Phys.*, **53**, 760 (1956).

[11] P. A. Giguere et N. Falk, *Canad. J. Chem.*, **38**, 2467 (1960).

[12] P. A. Giguere et R. Savoie, *Canad. J. Chem.*, **40**, 495 (1962).

[13] P. A. Akischin, L. Velcov et M. I. Rosolowski, *Kristallografiya*, **3**, 352 (1959).

[14] Van Wyk, *Z. anorg. allg. Chem.*, **48**, 13 (1906).

Les mélanges binaires d'acides anhydres ont été préparés au moyen de la méthode du pesage et du remplissage des cuvettes dans des manipulateurs fermés ayant un viseur en verre, en présence de P_2O_5.

La composition des melanges binaires et celle des acides purs a été contrôlée analytiquement par la détermination de l'acidité générale, par le titrage avec NaOH 0,1 *n* ; dans une preuve séparée on a déterminé le contenu de l'un des composants par la méthode volumétrique, [15] ou gravimétrique [2] correspondante. La composition des mélanges obtenus est représentée près du spectre du mélange respectif (fig. 1). La concentration des composants est exprimée en fractions molaires en pour-cent.

Tableau 2

Les valeurs des fréquences déterminées expérimentalement (exprimées en cm^{-1}) pour les acides purs et les mélanges binaires (la composition des mélanges binaires est exprimée en fractions molaires en pour cent)

Mélanges	Valeurs des fréquences déterminées									
H_2SeO_3 100 %			2 950	2 350		1 255	1 134		860	
H_2SeO_3 – 68,6 % – $HClO_4$ – 31,4 %			2 030	2 340	1 320	1 260	1 130		870	730
H_2SeO_3 – 50,6 % – $HClO_4$ – 49,4 %		3 150		2 325	1 330	1 250	1 100		925	730
H_2SeO_3 – 30,1 % – $HClO_4$ – 69,9 %	3 370		3 050	2 315	1 320	1 180		1 040	910	735
$HClO_4$ 100 %	3 390				1 315	1 210		1 035		740

Les spectres d'infrarouge des composants purs et des mélanges binaires ont été obtenus à l'aide du spectromètre IKS-14 dans la région de transmission du prisme LiF et NaCl. Dû à l'action très corrosive des acides anhydres et de leurs mélanges, les spectres ont été obtenus en utilisant des cuvettes à fenêtres en quartz fondu, fluorine et AgCl optique.

Dans le cas de H_2SeO_3 100 % on a utilisé la technique des pastilles KBr. Le spectre de chaque mélange binaire s'inscrivait plusieurs fois à différentes épaisseurs de couche, donc les courbes données étant le résultat des enregistrements répétés du spectre.

DISCUSSIONS

En ce qui concerne l'interprétation des spectres des mélanges binaires, on remarque que dans les travaux [9, 11, 13] sont bien déterminées les fréquences caractéristiques à l'ion ClO_4^-, qui pourraient résulter dans le cas de l'interaction acide-basique entre l'acide perchlorique et l'acide sélénieux, fréquences données sur le tableau 3.

Tableau 3

Les fréquences caractéristiques de l'ion ClO_4^- (exprimées en cm^{-1}) d'après les indications bibliographiques [9, 11, 12]

L'ion	Les vibrations			
	ν_2	ν_4	ν_1	ν_3
ClO_4^-	459	625	928	1100

---

[15] D. F. Adams et L. J. Gilbertson, *Ind Eng. Chem.*, 14, 926 (1942).

En comparant le spectre de mélange équimoléculaire (*c*), où, compte tenu des résultats du travail d'Arlman, on peut s'attendre à un aspect spectral du phénomène de l'interaction plus simple, plus accessible quant à l'interprétation, on peut observer que, au lieu des bandes correspondantes aux vibrations des liaisons Cl = 0 et Cl—O dans la molécule $HClO_4$, les bandes des vibrations caractéristiques de l'ion ClO_4^- sont très intenses (1100,925 cm^{-1}) dans le domaine d'étude. L'ion ClO_4^- est le résultat du fait que le proton est cédé par la molécule d'acide perchlorique à la molécule d'acide sélénieux, qui passe en $Se(OH)_3^+$. Ces deux ions, ClO_4^- et $Se(OH)_3^+$, sont spectralement distincts vu qu'ils appartiennent aux groupes de symétrie différents. L'ion de ClO_4^- ne peut pas avoir des vibrations OH, tandis que ces vibrations doivent paraître dans le $Se(OH)_3^+$.

En ce qui concerne les fréquences de vibration de la liaison OH dans $Se(OH)_3^+$ il faut qu'elles soient plus proches des fréquences de la molécule neutrale H_2SeO_3, de telle manière que l'on puisse admettre que la fréquence de 3150 cm^{-1} correspond au maximum de la bande des vibrations OH valencielles dans l'ion de $Se(OH)_3^+$, pendant que la fréquence de 1230 cm^{-1} correspond au maximum de la bande des vibrations de déformation $\delta_{\varepsilon-OH}$ dans le même ion.

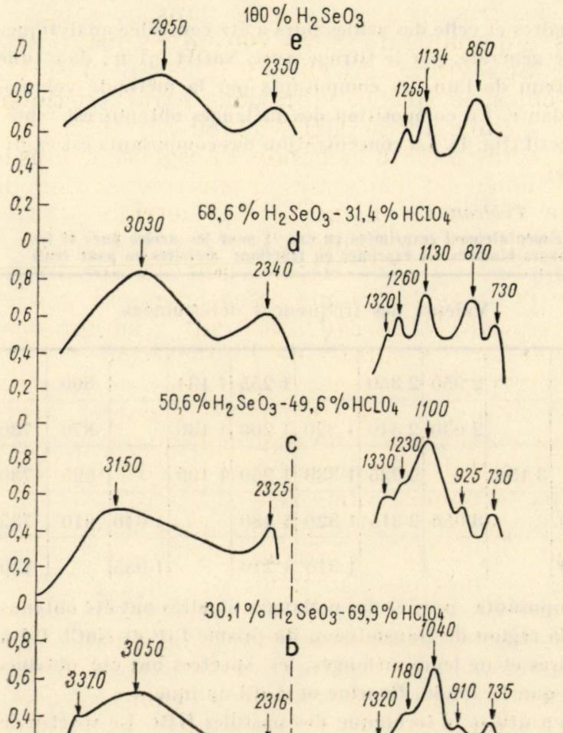


Fig. 1. — Les spectres de I.R. des mélanges binaires $H_2SeO_3-HClO_4$ exprimés comme $D-f(\nu\ cm^{-1})$.

La justification de cette attribution exige une étude spectrale supplémentaire du $Se(OH)_3.ClO_4$ solide et du composé deuteré similaire, étude que nous n'avons pas encore eu la possibilité d'effectuer jusqu'à présent.

Dans les spectres des mélanges (*b*), (*d*), (où l'un des composants du système est en excès) l'attribution des bandes observées est plus difficile à faire, vu que les bandes déterminées des ions et des molécules neutrales se superposent.

Il s'ensuit que, en comparant le spectre du mélange *b*, où l'acide perchlorique est en excès, aux spectres des composants purs (*a*) et (*e*), compte tenu des attributions des fréquences présentées dans les tableaux 1, 3, on peut affirmer que dans le domaine de 1800—700 cm^{-1} apparaissent les fréquences caractéristiques aux vibrations $Cl = 0$ (1320, 1040 cm^{-1}), $Cl—0$(735 cm^{-1}) dans les molécules de $HClO_4$, vibrations caractéristiques à l'ion de ClO_4^- (910 cm^{-1}) et à l'ion de $Se(OH)_3^+$ (1180 cm^{-1}).

Il s'ensuit que le contour complexe de la bande d'absorption dans le domaine des vibrations OH valencielles (caractérisé par l'apparition de deux maxima pour le type de vibration valencielle asymétrique (3370, 3050 cm^{-1}), contient l'absorption correspondante à la vibration OH dans l'acide $HClO_4$ ainsi que dans l'ion de $Se(OH)_3^+$. Quant au spectre du mélange (*d*), on peut affirmer qu'il est déterminé essentiellement par les bandes d'absorption de l'acide H_2SeO_3 (1130, 870, 1260 cm^{-1}), superposées aux bandes caractéristiques des ions résultant de l'interaction.

On peut tirer la conclusion que la présence d'une interaction nette avec la formation d'une combinaison de nature complexe entre l'acide sélénieux et l'acide perchlorique — en proportion équimoléculaire — a été mise en évidence aussi par voie spectrale. En présence de l'acide perchlorique, l'acide sélénieux se comporte comme une base.

Plus loin on compare les propriétés basiques des acides sélénieux et phosphorique, compte tenu que dans un travail antérieur[6] on a déjà démontré le comportement de l'acide phosphorique comme base, donc comme accepteur de proton, en présence de l'acide perchlorique.

Arlman [2] a donné quelques critères concernant la classification des bases d'après les données structurales qualitatives, en démontrant que pour les bases formées d'ions centraux positifs, entourés d'ions négatifs, la croissance de la basicité est en rapport avec la croissance de la charge de l'ion central.

D'après la tendance des ions positifs de dissocier en cédant le proton, Arlman remarque la série suivante :

$$P(OH)_4^+ > Se(OH)_3^+ > H_3O^+ > NH_4^+$$

En comparant de ce point de vue les propriétés de l'acide sélénieux à celles de l'acide phosphorique, on peut s'attendre que l'acide H_2SeO_3 manifeste des propriétés basiques plus évidentes que l'acide H_3PO_4 et que le composé résulté de l'acide sélénieux et de l'acide perchlorique soit plus stable que le composé résulté de l'acide phosphorique et de l'acide perchlorique. Les deux composés se présentent comme des sels solides $[P(OH)]ClO_4$ étant cristallisés en système orthorhombique et $[Se(OH)_3]ClO_4$ en système monoclinique.

En calculant l'entropie de ces deux substances solides d'après la formule de Eastman [16] on obtient les valeurs :

$$S^0_{298} = 130{,}2 \text{ u. e. pour } (P(OH)_4]ClO_4 \text{ et } S^0_{298} = 124{,}8 \text{ u. e. pour } [Se(OH)_3]ClO_4.$$

---

[16] M. H. Carapetiantz, « Thermodynamique chimique », vol. I, Ed. Techn., Bucarest, 1956, p. 409.

En comparant les deux valeurs, il s'ensuit que la stabilité dans le cas de la combinaison [Se $(OH)_3$] ClO_4 est plus grande ; de cette manière on peut vérifier, d'après un critère plus rigoureux (l'entropie), l'ordre suivant lequel les ions de ces deux substances sont disposés dans la série d'Arlman.

CONCLUSIONS

1. On peut conclure que l'examen des spectres d'infrarouge des mélanges binaires $H_2SeO_3 - HClO_4$ a mis en évidence la formation des ions de ClO_4^- et de $Se(OH)_3^+$ résultant de l'interaction acide-basique, dans laquelle l'acide sélénieux se comporte comme une base vis-à-vis de l'acide perchlorique.

2. En comparant les propriétés de base de l'acide sélénieux et phosphorique vis-à-vis du même partenaire — l'acide perchlorique — d'après le critère de l'entropie, on voit que l'acide sélénieux est une base plus forte que l'acide phosphorique.

La Revue Roumaine de Chimie paraît 12 fois par an. Toute commande de de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135 Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** – Tirana ■ **R. D.** ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** GmbH Leninstrasse 16–701 Leipzig ■ R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner,** POB 68 – 34 Munich ; **W. E. Saarbach,** POB 1510–6, Cologne ■ AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Selzgries 16 – Vienne XX ■ BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean – Bruxelles ■ R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan – Sofia ■ R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 – Pékin ■ R. P. D. COREENNE, **Chulphanmul** – Pyong-Yang ■ CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48 San Pedro – La Havane ■ ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 – Barcelone ■ ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE, **Fam Book Service,** 69 Fifth Avenue Suite 8 F – New York 10003, N.Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave., St. Louis, Missouri 63105 ■ FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 – Helsinki ■ FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur – Paris 2 ■ GRANDE BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough, Northants ■ HONGRIE, **Kultura,** POB 149 – Budapest 62 ■ ISRAËL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street – Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street – Tel-Aviv ■ ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 – Rome ■ JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku – Tokyo ■ R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ■ NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 – Oslo ■ PAYS-BAS, **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 – Amsterdam ■ POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 – Varsovie ■ PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade – Lisbonne ■ SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgatan 2 – Stockholm 16 ■ SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 – Zurich ■ TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 – Prague I ■ U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou – G-200 ■ R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 – Hanoï ■ R. S. F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 – Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica – Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 – Belgrade.

En Roumanie, vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

Une livraison prompte vous sera assurée.

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffre arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1967 MAJ 20

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I. **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. +4 annexes + 2 pl.,41 lei ; IIe vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei, IIIe vol., 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immuno-chimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964, 133 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), traduit du russe, 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + + 3 pl., 13,90 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

⁂ **Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes** (*Jassy, 24.–27. September 1961*), 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

À PARAÎTRE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I. *Fitochimie* (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), IVe vol.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mécanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires).

I. P. I. — c. 5016

43426

Lei 12

F1103

REFERÁLVA

R

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 12
N° 4
Avril 1967

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.
12, 311–444 (1967), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Pr G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE
23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Tome 12, N° 4 Avril 1967

Page

О. А. РЕУТОВ, О двух механизмах электрофильного замещения у насыщенного атома углерода 313–337

I. G. MURGULESCU et ELENA CONSTANTINESCU, Contributions à l'étude des potentiels normaux d'électrode. III 339–353

V. E. SAHINI, LILIANA CIUREA and ELENA VOLANSCHI, Spectral study of some metal-ketyls 355–359

V. E. SAHINI, ELENA KEPLINGER and MICHAELA HILLEBRAND, On electronic absorption spectra of nitrophenols 361–365

V. E. SAHINI and VERONICA BREZULEANU, SCF-MO calculation of the electronic energy levels of $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 367–373

RALUCA RIPAN, ALEXANDRU DUCA und VASILE CORDIȘ, Bestimmung der Basizität und der Instabilitätskonstante der Phosphor-12 Vanadinsäure . . . . 375–382 ✓

P. SPACU et SILVIA PLOȘTINARU, L'étude spectrophotométrique du système $LnCl_3$-chrome azurol S 383–387

C. DRĂGULESCU, P. TRIBUNESCU und I. MENESSY, Über die Kinetik der thermischen Zersetzung von alkalischen Oxaloberyllaten . . . . 389–393 ✓

ION GĂNESCU und CSABA VÁRHELYI, Beiträge zur Chemie des Hexathiocyanatochrom (III)-ions. VI. Neue rhodanilatähnliche Verbindungen mit *p*-Anisidin. 395–400

IOAN VODNÁR und GÉZA J. KULCSÁR, Partielle Methanoxydation durch Initiieren mit Ozon. V. Beiträge zur Strukturbestimmung des bei den elektrischen Dunkelentladungen gebildeten festen Peroxids . . . . 401–406 ✓

CRISTOFOR SIMIONESCU und SVETLANA DUMITRESCU, Das Studium der Polymerisation von Acetylenderivaten. I. Die Polymerisation von Phenylacetylen mittels Triisopropyl-Bor 407–419

RADU VASILIU et PROFIRA GOSPODARU, L'étude du greffage photochimique de l'acrylonitrile sur la carboxyméthylcellulose 421–426

NICOLAE ARSENESCU, Arylthiazathiolium salts. The action of sulfur monochloride on N-sulfinylarylamines 427–428

OSWALD HÖRER, MIRCEA POPESCU and RADU PORTOCALĂ, Spectrophotometric study of the interaction between ribonucleic acid (RNA) and deoxyribonuclease (DN-ase) on filter paper 429–435

P. I. BEBEȘEL et C. N. ȚURCANU, L'état chimique des atomes ^{32}P résultés de la réaction nucléaire $^{32}S(n,p)$ ^{32}P dans le soufre élémentaire. III. La concentration du radiophosphore sur le phosphore rouge 437–440

P. I. BEBEȘEL et C. N. ȚURCANU, L'état chimique des atomes ^{32}P résultés de la réaction nucléaire $^{32}S(n,p)$ ^{32}P dans le soufre élémentaire. IV. L'influence de l'oxygène 441–443

Rev. Roumaine Chim. 12, 311–444 (1967), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, 12, 313–337 (1967)

О ДВУХ МЕХАНИЗМАХ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА

О. А. РЕУТОВ
Химический факультет Московского государственного университета,
Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва, СССР

Получена редакцией 28 декабря 1966 г.

Как известно, в зависимости от электронного характера разрыва старых связей и образования новых, все реакции замещения могут быть классифицированы на три группы: реакции нуклеофильного замещения S_N, электрофильного замещения S_E и гомолитического замещения S_R. В отличие от хорошо изученных нуклеофильного и гомолитического замещений, механизм реакций[1] электрофильного замещения у насыщенного атома углерода еще десять лет назад был белым пятном в органической химии.

Однако в настоящее время интенсивность изучения механизма этого типа реакций быстро возрастает.

Причина этого, помимо самостоятельного интереса, который представляют S_E-реакции, связана, по-видимому, с тем, что в результате дискуссии между Ингольдом и Свэном[1] представления о механизме реакций, нуклеофильного замещения, и в особенности S_N1-реакций, сильно усложнились.

В связи с этим представляется естественным стремление ряда крупных химиков переключиться на изучение механизма реакций электрофильного замещения с тем, чтобы попытаться перенести найденные при этом закономерности на механизм реакций нуклеофильного замещения.

Чтобы составить представление о механизме S_E-реакций, необходимо прежде всего комбинированное изучение их стереохимии и кинетики.

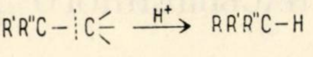
В отличие от реакций нуклеофильного и гомолитического замещения здесь прежде всего возникают трудности с выбором подходящих объектов для изучения, в особенности стереохимии.

Таких объектов пока еще известно немного.

---

[1] Обзор проблемы см.:
О. А. Реутов, « Теоретические основы органической химии », Изд. МГУ, 1964, стр. 153—163.
О. А. Reutov, « Fundamentals of Theoretical Organic Chemistry », (2nd Edition), Appleton-Century-Crofts, Нью-Йорк, 1966, гл. II.

С 1955 г. по настоящее время Крам[2] выполнил большую серию работ по изучению стереохимии реакции разрыва связи углерод-углерод под действием веществ, являющихся донорами протонов:



В результате были получены интересные данные по химии карбанионов, но в большинстве случаев Краму не удалось изучить кинетику реакции.

По-видимому, наиболее подходящими объектами для изучения механизма реакций электрофильного замещения у насыщенного атома углерода должны быть металлоорганические соединения вследствие определенного характера поляризации связи металл-углерод:

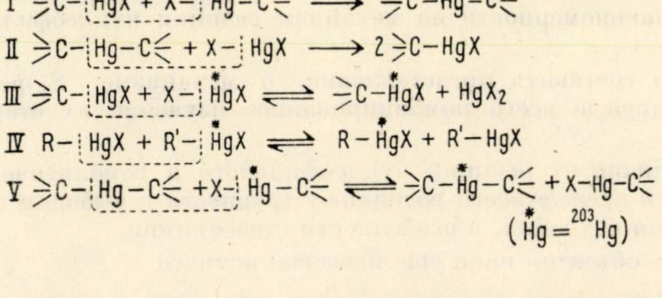
$$\overset{(+)}{\mathrm{Me}} — \overset{(-)}{\mathrm{C}}$$

Среди всех металлоорганических соединений наиболее удобны ртутноорганические соединения: они устойчивы при обычных условиях, но достаточно реакционноспособны, они легко синтезируются, очищаются и идентифицируются.

Поэтому в последние годы наиболее существенные успехи достигнуты при изучении S_E-реакций ртутноорганических соединений.

БИМОЛЕКУЛЯРНОЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ (S_E2) У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА

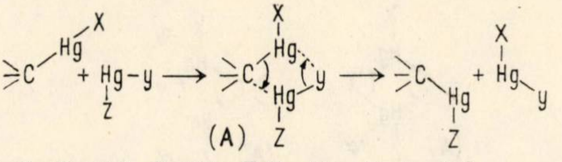
В результате изучения кинетики и стереохимии реакций электрофильного замещения у насыщенного атома углерода типа I—V



был сделан вывод о том, что в неполярных и малополярных растворителях указанные реакции протекают через стадию образования циклического четырехзвенного переходного состояния типа (А)[*, 3–6]

---

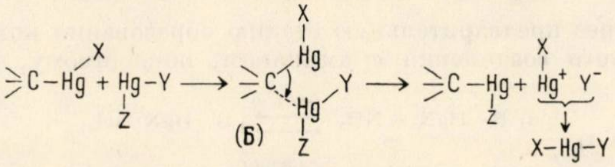
[2] D. J. Cram, «Fundamentals of Carbanion Chemistry», Academic Press, Нью-Йорк, 1965.



I. X = Y = Hal; Z = Alk. II. X = Alk; Y = Z = Hal.

III. X = Y = Z = Hal. IV. Z = Alk; X = Y = Hal. V. X = Z = Alk; Y = Hal.

Основания для принятия такой структуры переходного состояния следующие: реакции бимолекулярны (общий второй кинетический порядок и первый по каждому из компонентов), протекают со строгим сохранением стереохимической конфигурации, т.е. вновь вступающий атом металла становится строго на место уходящего;[7, 8, 31] наконец, открытое переходное состояние типа (Б) маловероятно в неполярных и малополярных растворителях, ибо оно привело бы к промежуточному образованию ионов[**] HgX^+ и Y^-:



Естественно, что в случае растворителей, в молекулах которых имеются атомы с неподеленными электронными парами (пиридин, диметилформамид, аммиак), один или оба атома ртути в переходном состоянии должны быть сольватированы или даже связаны координа-

---

[*] S_E2-реакции, протекающие через стадию циклического переходного состояния, часто обозначают символом S_{Ei}.

[3] О. А. Реутов и И. П. Белецкая, *ДАН СССР*, **131**, 853 (1960).

[4] О. А. Реутов, И. П. Белецкая и Г. А. Артамкина, *ЖФХ*, **36**, 2582 (1962).

[5] O. A. Reutov, *Record of Chem. Progr.*, **22**, 1 (1961).

[6] О. А. Реутов, в книге « Успехи неорганической и элементоорганической химии », Издательство иностранной литературы, Москва, 1963, стр. 7.

[7] А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов и С. С. Поддубная, *ДАН СССР*, **88**, 479 (1953); *Изв. АН СССР, ОХН*, **1953**, 880; А. Н. Несмеянов, О. А. Реутов, У Ян-цей и Лу Цзинь-чжу, *там же*, **1958**, 1328.

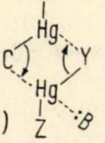
[8] О. А. Реутов, Т. Н. Карпов, Э. В. Углова и В. А. Малянов, *ДАН СССР*, **134**, 360 (1960); *Tetrahedron Letters*, *№ 19*, 6 (1960).

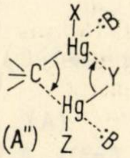
[**] Протекание S_E2-реакций через переходное состояние (Б) вполне вероятно в полярных растворителях.[9, 10]

[9] H. B. Charman, E. D. Hughes и C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1530.

[10] О. А. Реутов, Т. А. Смолина и В. А. Калявин, *ДАН СССР*, **139**, 389 (1961).

ционной связью с молекулами растворителя (переходные состояния (A′) и (A″)).


(A′)


(A″)

Для реакций одноалкильного изотопного обмена (III) и симметризации (I) такая координация доказана экспериментально. Так, изотопный обмен этилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с бромной ртутью в диметилформамиде — фактически реакция R—HgX и комплекса $\overset{*}{H}gX_2$ с диметилформамидом:[11]

$$R{-}HgX + \overset{*}{H}gX_2\cdot C_3H_7ON \rightleftarrows R{-}\overset{*}{H}gX + HgX_2\cdot C_3H_7ON.$$

Несомненно, что при проведении реакции в пиридине[5,12] активным реагентом является $\overset{*}{H}gX_2\cdot C_5H_5N$, а не свободная $\overset{*}{H}gX_2$. Реакция симметризации этого же вещества под действием аммиака в хлороформе

$$2R{-}HgX + 2NH_3 \rightarrow R_2Hg + HgX_2\cdot(NH_3)_2$$

протекает через предварительную стадию образования комплекса ртутноорганического соединения с аммиаком, по-видимому, по схеме 1:[*]

$$\text{а) } R{-}HgX + NH_3 \overset{\text{быстро}}{\rightleftarrows} R{-}HgX\cdot NH_3$$

(схема 1)

$$\text{б) } 2R{-}HgX\cdot NH_3 \xrightarrow{\text{медленно}} R_2Hg + HgX_2\cdot(NH_3)_2\}\ S_E2$$

S_E2-реакция идет в этом случае через переходное состояние типа (A″).

Легко видеть, однако, что общие заключения о механизме S_E2-реакций у насыщенного атома углерода, сделанные как при рассмотрении переходного состояния (A) без учета сольватации или координации атомов ртути, так и с их учетом будут идентичными[**] в связи с тем, что переходное состояние (A) ничем принципиально не отличается от переходного состояния (A″).

---

[11] О. А. Реутов, В. И. Соколов и И. П. Белецкая, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 1561.

[12] О. А. Реутов, В. И. Соколов и И. П. Белецкая, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 1213.

[13] О. А. Реутов, В. И. Соколов, И. П. Белецкая и Ю. С. Рябокобылко, *Изв. АН СССР*, *ОХН*, **1963**, 965.

[*] Обоснование схемы и дискуссию см. в работах [14−19].

[14] И. П. Белецкая, « Изучение реакций электрофильного и гомолитического замещения на ртутноорганических соединениях ». Докт. диссертация, Москва, 1963.

[15] О. А. Реутов, *Вестник АН СССР*, № **5**, 60 (1964).

[16] О. А. Реутов, И. П. Белецкая и Г. А. Артамкина, *ЖОХ*, **34**, 2817 (1964).

[**] Точка зрения по этому вопросу, высказанная в работах [17−18], основана на недоразумении и является ошибочной.[19]

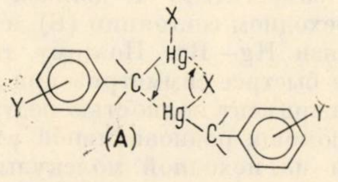
[17] F. R. Jensen и B. Rickborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3784 (1964).

[18] F. R. Jensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 340 (1966).

[19] О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **163**, 909 (1965).

Главная особенность всех этих переходных состояний — четырехзвенный цикл (А). Именно это и роднит реакцию симметризации с реакциями II — V, именно это и обусловливает совпадающие теоретические заключения, сделанные на основании независимого изучения S_E2-реакций всех пяти типов. Поэтому в дальнейшем при обсуждении характерных особенностей реакции симметризации мы для наглядности будем рассматривать четырехзвенное циклическое переходное состояние (А), так сказать, « в чистом виде », имея, конечно, в виду, что в действительности либо один, либо оба атома ртути координированы молекулами аммиака.

При изучении влияния структурных факторов на скорость реакции симметризации серии замещенных этиловых эфиров α-броммеркурфенилуксусной кислоты был сделан вывод о том, что в переходном состоянии (А) более важную роль играет разрыв старой связи C—Hg, сравнительно с образованием новой.[4,5]



Значения констант скоростей реакций второго порядка K_2 суммированы в табл. 1.

Таблица 1

Y	p-NO_2*	p-I	p-Br	m-Br	o-Br	p-Cl	p-F	H	p-CH_3	m-CH_3	o-CH_3	p-C_2H_5	p-$(CH_3)_2CH$	p-$(CH_3)_3C$
K_2 мл/моль. сек	17 730	670	540	1445	426	470	148	110	34	71	32	41	42	28

* Константа K_2 для случая p—NO_2 вычислена из условия, что к данному ряду применим уравнение Гаммета (ρ = 2,85).

Влияние заместителей Y на рассматриваемую реакцию подчиняется уравнению Гаммета. Как видно, порядок влияния заместителей оказывается обращенным, сравнительно с типичными S_E2-реакциями.* Это обстоятельство может быть истолковано таким образом, что вследствие специфики наших ртутноорганических объектов (высокая лабильность связи C-Hg), изучаемая S_E2-реакция находится в пограничной области, близкой к области неизвестных до последнего времени S_E1-реакций (см. стр. 321).

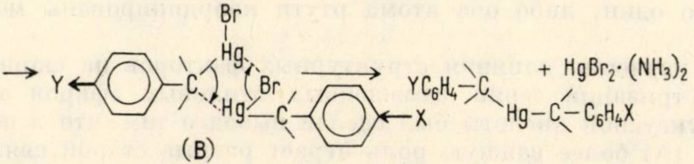
---

* Следует отметить, что такое же « аномальное » влияние заместителей наблюдается при реакции эфиров α-броммеркурарилуксусных кислот с I_2/CdI_2 в среде толуола.[20]

[20] Г. А. Артамкина, И. П. Белецкая и О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **153**, 588 (1963).

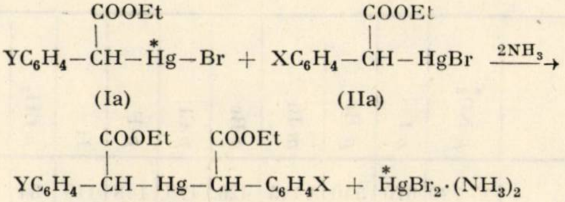
Так как в переходном состоянии (A) разрывается не только старая связь C—Hg, но и старая связь Hg—Br, естественно сделать предположение, что такого рода переходное состояние будет легче достигнуто в случае реакции между разнородными молекулами (Ia) и (IIa):

$$\underset{(\mathrm{Ia})}{YC_6H_4CH(HgBr)COOR} + \underset{(\mathrm{IIa})}{XC_6H_4CH(HgBr)COOR} \xrightarrow{2NH_3}$$



(B)

Электроотрицательный заместитель Y должен облегчать разрыв старой связи C—Hg в переходном состоянии (B), а электроположительный X — разрыв старой связи Hg—Br. Поэтому такого рода « сосимметризация » должна идти быстрее симметризации любого из двух индивидуальных веществ. Эксперимент полностью подтвердил такое предположение. Наконец, при помощи радиоактивной ртути ^{203}Hg, было доказано,[21] что атом ртути из исходной молекулы (Ia) с заместителем Y преимущественно переходит в комплекс $HgBr_2\cdot(NH_3)_2$, а атом ртути из молекулы (IIa) с заместителем X — в образующееся ртутноорганическое соединение, как это и может быть предсказано, исходя из переходного состояния (B).



$$\underset{(\mathrm{Ia})}{YC_6H_4-\overset{\overset{\displaystyle COOEt}{|}}{C}H-\overset{*}{Hg}-Br} + \underset{(\mathrm{IIa})}{XC_6H_4-\overset{\overset{\displaystyle COOEt}{|}}{C}H-HgBr} \xrightarrow{2NH_3}$$

$$\rightarrow YC_6H_4-\overset{\overset{\displaystyle COOEt}{|}}{C}H-Hg-\overset{\overset{\displaystyle COOEt}{|}}{C}H-C_6H_4X + \overset{*}{Hg}Br_2\cdot(NH_3)_2$$

$Y = Br,\quad X = H;$
$Y = H,\quad X = CH_3;$
$Y = Br,\quad X = CH_3;$

Таким образом, рассмотренное выше циклическое переходное состояние в S_E2-реакциях ртутноорганических соединений в настоящее время можно считать достаточно обоснованным.*

---

[21] И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина и О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **149**, 90 (1963); *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 765.

* Область изученных реакций металлоорганических соединений, протекающих через аналогичное циклическое переходное состояние, включает в себя также некоторые реакции бимолекулярного электрофильного замещения металла на водород, галоид и металл у насыщенного этиленового и ароматического атома углерода.[15, 22—24]

[22] И. П. Белецкая, А. Е. Мышкин и О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1965**, 240.

[23] О. А. Реутов, *Журн. Всесоюзн. Хим. о-ва им. Менделеева*, **7**, 290 (1962).

[24] И. П. Белецкая, Л. В. Эрмансон и О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1965**, 231.

Следует отметить, что из работы Десси и сотр.[25] вытекал вывод о возможности более сложного переходного состояния в S_E2-реакциях у насыщенного С-атома, чем это предполагается нами и Ингольдом.[26] Однако работа Десси при проверке не подтвердилась.[27]

СИММЕТРИЗАЦИЯ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПОМОЩИ ДИФЕНИЛРТУТИ

Дифенилртуть была предложена[28] в качестве симметризующего агента для ртутноорганических соединений с лабильной $C-Hg$ связью

$$Ph_2Hg + 2R-HgX \rightarrow R_2Hg + 2Ph-HgX \downarrow$$

$$(R = CH_3COCH_2,\ ClCH = CH,\ Ar-CH-COOEt)$$

Обсуждались три возможные схемы реакции:

$$\left.\begin{array}{ll} a) & 2R-HgX \rightleftarrows R_2Hg + HgX_2 \\ b) & Ph_2Hg + HgX_2 \rightarrow 2Ph-HgX \downarrow \end{array}\right\} \textit{Схема I}$$

$$\left.\begin{array}{ll} a) & R-HgX + Ph_2Hg \rightarrow Ph-Hg-R + Ph-HgX \downarrow \\ b) & R-Hg-Ph + R-HgX \rightarrow R_2Hg + Ph-HgX \downarrow \end{array}\right\} \textit{Схема II}$$

$$\left.\begin{array}{ll} a) & R-HgX + Ph_2Hg \rightarrow Ph-Hg-R + Ph-HgX \downarrow \\ b) & 2Ph-Hg-R \rightleftarrows Ph_2Hg + R_2Hg \end{array}\right\} \textit{Схема III}$$

В работе[29] последние две схемы рассматривались как равновероятные. Однако при использовании эфиров α-броммеркурарилуксусных кислот ($R = Ar-CH-COOEt$), меченных радиоактивной ртутью ^{203}Hg было доказано,[30] что механизм реакции соответствует схеме II (но не I и не III).

Легко видеть (схема II), что обе стадии реакции вполне аналогичны открытому ранее трехалкильному изотопному обмену ртутноорганических соединений.[8, 31, 32]

СТЕРЕОХИМИЯ S_E2-РЕАКЦИЙ

Все изученные до настоящего времени S_E2-реакции у насыщенного атома углерода на примере ртутноорганических соединений идут со строгим сохранением стереохимической конфигурации.

---

[25] R. E. Dessy, Y. K. Lee и Jin-Yoring Kim, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1163 (1961).

[26] C. K. Ingold и др., *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2523; **1959**, 2530; **1961**, 1124; **1961**, 1133.

[27] Ник. А. Несмеянов и О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **144**, 126 (1963); *Tetrahedron*, **20**, 2803 (1964).

[28] О. А. Реутов, И. П. Белецкая и Л. Р. Филиппенко, *Научные доклады высшей школы*, № *4*, 754 (1958).

[29] F. Jensen и J. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 4735 (1964).

[30] И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина и О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **166**, № 6 (1966).

[31] Т. П. Карпов, В. А. Малянов, Э. В. Углова и О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1964**, 1580.

[32] H. B. Charman, E. D. Hughes, C. K. Ingold и F. G. Thorpe, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1121.

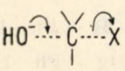
Такова, например, рассмотренная выше реакция симметризации,[7] реакция трехалкильного изотопного обмена (стр. 314, реакция типа V), открытая Реутовым с сотр.[8,31] и несколько позднее независимо Ингольдом и сотр.[32]

Такова реакция симметричных ртутноорганических соединений с галоидной ртутью (стр. 314, реакция II), изученная Ингольдом с сотр.,[33] и некоторые другие.

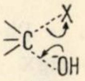
Сформулировано S_E2-*правило*,[5] согласно которому реакции бимолекулярного электрофильного замещения у насыщенного атома углерода протекают с сохранением конфигурации.

Важно попытаться ответить на следующий естественный вопрос: имеет ли выведенное на основании изучения реакционной способности только ртутноорганических соединений S_E2-правило общий характер?

Как известно, обращение конфигурации при S_N2-реакциях у насыщенного атома углерода обусловлено тем, что из двух возможных переходных состояний (I) и (II) первое энергетически более выгодно:

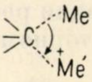


I

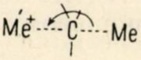


II

Аналогичным образом из двух возможных переходных состояний (III) и (IV) в S_E2-реакциях состояние (III), по-видимому, должно быть более предпочтительным в энергетическом отношении (не говоря уже о часто возможной стабилизации за счет образования цикла типа (A); см. стр. 315).

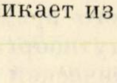


III



IV

По аналогии с π-комплексами можно было бы предполагать, что переходное состояние (III) возникает из предварительно образующегося σ-комплекса (V);



V

Однако в отличие от π-комплексов, пока нет никаких экспериментальных доказательств существования таких σ-комплексов; с другой стороны, трудно возразить против предположения, что образованию переходного состояния (III) предшествует атака катиона Me'^+ связи C—Me, так сказать, в смысле гипотетического σ-комплекса (V).

---

[33] H. B. Charman, E. D. Hughes и C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*. **1959**. 2530.

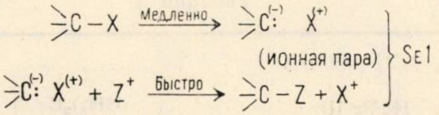
Что же касается пространственных факторов, то они мало благоприятны для сохранения конфигурации в случае ртутноорганических соединений в связи с большим ковалентным и ван-дер-ваальсовым радиусом атома ртути. Таким образом, пространственный фактор, затрудняющий достижение переходного состояния (III), вероятно, не может изменить стереохимического результата, даже в случае весьма объемистых Me и Mé.

На основании вышеизложенного можно предположить, что правило о сохранении конфигурации в S_E2-ракциях может иметь довольно общий характер.*

МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА

Из четырех возможных механизмов гетеролитического замещения у насыщенного атома углерода (S_N2, S_N1, S_E2, S_E1) S_E1-тип оставался неоткрытым до самого последнего времени.

В общем виде S_E1-механизм может быть изображен следующим образом:



В первую, медленную, стадию реакции происходит ионизация связи C—X с образованием карбаниона (в составе ионной пары). Во вторую, быструю, стадию реакции ионная пара реагирует с электрофильным реагентом (Z^+), образуя конечное соединение.

Надежда осуществить S_E1-механизм появилась в связи с результатами изучения стереохимии и кинетики симметризации эфиров α-броммеркурарилуксусных кислот под действием аммиака.

Как отмечалось выше, характер влияния структурных факторов на скорость рассматриваемой S_E2-реакции указывал на то, что в переходном состоянии (A) более важную роль играет разрыв старой связи C—Hg, чем образование новой.[3,5]

Этот необычный для бимолекулярных реакций вывод свидетельствует о том, что рассматриваемая реакция близка к пограничной области между S_E2 и S_E1-реакциями (для последних, как указывалось ранее, наиболее важной является стадия ионизации старой связи).**

---

* Известный случай обращения конфиграции — при S_E2-реакции 5-норборнен-2-борной кислоты с $HgCl_2$ — объясняется тем, что обмен остатка борной кислоты на остаток HgCl есть реакция трансаннулярного (а не обычного) электрофильного замещения.[34] Аналогичный пример описан Уинстейном.[35]

[34] D. Matteson и J. Waldbillig, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3778, 3781 (1964).

[35] S. Winstein, *Tetrahedron Letters*, **46**, 3393 (1964).

** Следует отметить, что эфиры α-броммеркурарилуксусных кислот, подобно другим α-меркурированным оксосоединениям, обладают чрезвычайно лабильной связью C—Hg, склонной к ионизации в бо́льшей мере, чем обычные алкильные и арильные ртутноорганические соединения.

Можно было надеяться, что при проведении S_E-реакций (для тех же эфиров α-броммеркурарилуксусных кислот) в растворителе, обладающем высокой ионизирующей способностью, удастся осуществить S_E1-механизм.

Такая попытка, увенчавшаяся успехом, была сделана для реакции изотопного обмена:

$$R-HgBr+\overset{*}{Hg}Br_2 \rightleftarrows R-\overset{*}{Hg}Br+HgBr_2.$$

Изотопный обмен в пиридине, диметилформамиде и этаноле представляет собой S_E2-реакцию.[12,13] Однако при применении в качестве растворителя диметилсульфоксида (ДМСО), обладающего высокой ионизирующей способностью, кинетика и механизм реакции сразу же меняются. Реакция имеет первый порядок по альфа-броммеркурарилуксусному эфиру и нулевой по бромной ртути. Таким образом, впервые был открыт S_E1-тип реакций замещения.[36]

Было изучено влияние заместителей X в пара-положении бензольного кольца на скорость изотопного обмена.[38] Экспериментальные данные для замещенных этиловых эфиров α-броммеркурфенилуксусных кислот при 30° приведены в табл. 2.

Таблица 2

Соединение $p = XC_6H_4-\underset{\mathrm{HgBr}}{\underset{\vert}{CH}}-COOEt$	X		
	$(CH_3)_3C$		
$\frac{K_X}{K_H}$ (ДМСО, 30°)	0,71	1,31	4,04

Электронодонорные заместители (трет-бутил) уменьшают, а электроноакцепторные заместители (I, NO_2) увеличивают скорость реакции.

Такой порядок влияния согласуется с представлениями о S_E1-механизме: электроотрицательные заместители должны облегчать разрыв связи углерод-ртуть и стабилизировать карбанион, образующийся (в составе ионной пары) в результате медленной стадии ионизации ртутноорганического соединения, действие же электроноположительных заместителей будет противоположным. *

[36] О. А. Реутов, Бронислав Прайснер, И. П. Белецкая и В. И. Соколов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 970.

* Ингольд с сотр.,[37] повторив работы[36,38], подчеркнул,[39,40] что, несмотря на некоторые естественные различия, и он и Реутов « качественно и количественно согласны в главном » : S_E 1-механизм открыт при изучении реакции изотопного обмена этилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с $\overset{*}{Hg}Br_2$ в ДМСО.

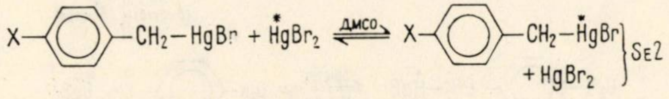
[37] E. D. Hughes, C. K. Ingold и R. Roberts, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3900.

[38] О. А. Реутов, В. И. Соколов и И. П. Белецкая, *ДАН СССР*, **136**, 631 (1961).

[39] О. А. Реутов, В. И. Соколов и И. П. Белецкая, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 1427.

[40] C. K. Ingold, Лекция из цикла « Frontiers in Chemistry » : « Электрофильное алифатическое замещение », 13 апреля 1964 г. в Уэйнском государственном университете (США); *Record of Chemical Progress*, **25**, 156 (1964).

При изучении изотопного обмена в ДМСО бензильных ртутноорганических соединений (менее реакционноспособных в S_E-реакциях, чем эфиры α-броммеркурфенилуксусной кислоты) было найдено,[41] что реакция протекает не по мономолекулярному, а по бимолекулярному механизму

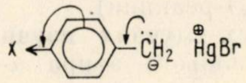


$X = (CH_3)_2CH,\ CH_3,\ H,\ Cl,\ F$

т.е. так же, как и при использовании хинолина в качестве растворителя.[42,*]

Очевидно, что несмотря на высокую ионизирующую способность ДМСО, она в данном случае оказывается недостаточной для того, чтобы ионизировать прочную С—Hg-связь с образованием ионной пары.

Естественно предположить, что вероятность осуществления S_E1-механизма рассматриваемой реакции в ДМСО должна возрастать в том случае, когда образующийся в результате ионизации карбанион будет обладать большей устойчивостью за счет делокализации отрицательного заряда, например за счет структурных факторов:



Наиболее подходящим объектом для осуществления S_E1-механизма должны быть замещенные бензилмеркургалогениды с сильными электроотрицательными заместителями в бензольном кольце.

Экспериментальная проверка подтвердила это предположение. Была изучена кинетика изотопного обмена *p*-нитробензилмеркурбромида с радиоактивной бромной ртутью в ДМСО. Как и ожидалось, реакция имеет общий первый порядок (первый — по ртутноорганическому соединению и нулевой — по бромной ртути).

Таким образом, удалось осуществить S_E1-реакцию рассматриваемого типа и для бензильных систем, целенаправленно используя структурные факторы и ионизирующую способность растворителя.[43,44]

---

[41] C. K. Ingold, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 1200 (1964).

[42] В. А. Калявин, Т. А. Смолина и О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **155**, 596 (1964).

[*] Интересно, что аллилмеркурбромид чрезвычайно быстро реагирует с $\overset{*}{Hg}Br_2$:

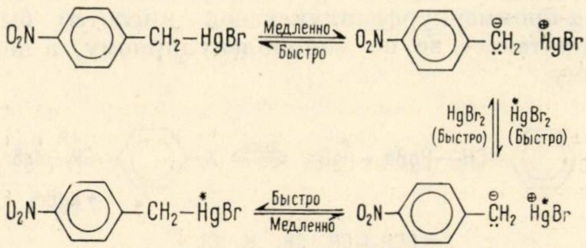
$$CH_2=CH-CH_2-HgBr + \overset{*}{Hg}Br_2 \rightleftarrows CH_2=CH-CH_2-\overset{*}{Hg}Br + HgBr_2.$$

Изотопное равновесие устанавливается практически мгновенно при комнатной температуре в различных растворителях: ДМСО, хинолин, ацетон, толуол.

[43] В. А. Калявин, Т. А. Смолина и О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **139**, 389 (1961); *ЖФХ*, **36**, 119 (1962).

[44] В. А. Калявин, Т. А. Смолина и О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **156**, 95 (1964).

Механизм реакции может быть выражен следующей схемой:


$O_2N-C_6H_4-CH_2-HgBr$
Медленно
Быстро
$O_2N-C_6H_4-\overset{\ominus}{C}H_2\ \overset{\oplus}{Hg}Br$
$\overset{*}{Hg}Br_2$ (Быстро)
$HgBr_2$ (Быстро)
$O_2N-C_6H_4-CH_2-\overset{*}{Hg}Br$
Быстро
Медленно
$O_2N-C_6H_4-\overset{\ominus}{C}H_2\ \overset{\oplus}{\overset{*}{Hg}}Br$

Было изучено влияние природы галоида X в соединениях $YC_6H_4CH_2-Hg-X$ на скорость S_E2 и S_E1-реакции изотопного обмена.

Оказалось, что влияние природы X в обоих случаях одинаково. Скорость изотопного обмена возрастает в ряду:

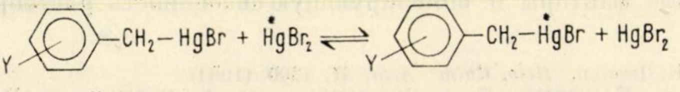
$$Cl < Br < I.$$

Такая закономерность понятна, ибо более электроотрицательный галоид путем индукционного влияния должен уменьшать эффективный отрицательный заряд на атоме углерода и тем самым тормозить S_E2-реакцию. С другой стороны, более электроотрицательный галоид должен затруднять гетеролитический разрыв связи С—Hg с образованием карбаниона (торможение S_E1-реакции).

Ингольд с сотр. в двух случаях изучил стереохимию S_E-1реакции: изотопный обмен этилового эфира α-броммеркурфенилуксусной кислоты с $\overset{*}{Hg}Br_2$ в ДМСО[37] и реакция дивторбутилртути с бромистым диэтилталлием в диметилформамиде.[45] В обоих случаях наблюдается рацемизация.

АНИОННЫЙ КАТАЛИЗ ОДНОАЛКИЛЬНОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Реакция изотопного обмена бензилмеркургалогенидов с $\overset{*}{Hg}X_2$ оказалась удобным объектом для изучения характерных особенностей анионного катализа, открытого Ингольдом с сотр.[46] для одноалкильного изотопного обмена


$Y-C_6H_4-CH_2-HgBr + \overset{*}{Hg}Br_2 \rightleftharpoons Y-C_6H_4-CH_2-\overset{*}{Hg}Br + HgBr_2$

Как указывалось выше, этот изотопный обмен протекает в хинолине и диметилсульфоксиде (за исключением случая, когда $X = NO_2$) как S_E2-реакция.

K_2 (хинолин) — 0,13 л. моль$^{-1}$ · час$^{-1}$; $K_{2(ДМСО)}$ = 0,37 л. моль$^{-1}$ · час$^{-1}$.

Изотопный обмен в присутствии KBr протекает значительно быстрее. Так, например, при концентрациях $[HgBr_2] = [RHgBr] = 0{,}06$

---

[45] C. R. Hart и C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4372.

[46] H. B. Charman, E. D. Hughes, C. K. Ingold и H. C. Volger, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1142.

мол. $л^{-1}$ константа скорости реакции возрастает следующим образом по мере увеличения (KBr):[41]

[KBr], $мол \cdot л^{-1}$	0	0,06	0,12	0,18
$10^2 \cdot K_2$, $л \cdot моль^{-1} \cdot час^{-1}$	37	148	1444	2139

Влияние природы заместителей Y, находящихся в пара-положении бензольного кольца, имеет противоположный характер для некаталитической реакции и реакции, катализируемой добавками KBr[41]. В табл. 3 приведены периоды полуобмена ($\tau^1/_2$ в минутах для различных $YC_6H_4{-}CH_2{-}HgBr$ при [KBr] = 0; 0,09; 0,12 $мол \cdot л^{-1}$ (в ДМСО при 70°).

Таблица 3

[KBr] $мол.л^{-1}$	[$HgBr_2$] $мол.л^{-1}$	[$YC_6H_4CH_2HgBr$] $мол.л^{-1}$	Y	Cl	F	H	CH_3	$(CH_3)_2CH$
0,00	0,06	0,06	$\tau^1/_2$,мин	1 140	1 140	1 020	780	780
0,09	0,06	0,06	,,	24	35	45	45	50
0,12	0,06	0,06	,,	10	18	25	25	30

Из таблицы видно, что в некатализируемой реакции заместители Y располагаются в следующий ряд по ускоряющему влиянию:

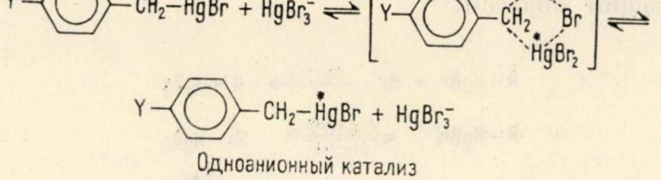
$$Cl,\ F < H < CH_3,\ (CH_3)_2CH$$

В случае изотопного обмена в присутствии KBr картина резко меняется. Наряду с сильным ускорением реакции происходит изменение влияния заместителей на противоположное:[41]

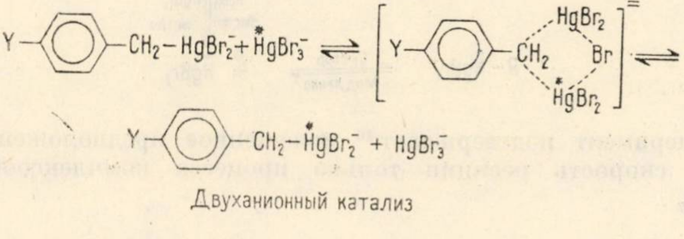
$$(CH_3)_2CH < CH_3,\ H < F < Cl.$$

Влияние добавок KBr можно объяснить тем, что в системе образуются комплексы $HgBr_3^-$ и $RHgBr_2^-$, способствующие протеканию изотопного обмена. Очевидно, что второй комплекс должен образовываться труднее (т.е. при более высоких концентрациях KBr).

Таким образом, для рассматриваемого изотопного обмена, по-видимому, необходимо учитывать протекание двух параллельных реакций:



Одноанионный катализ

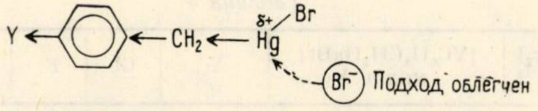


Двуханионный катализ

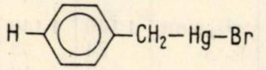
Если двуханионный катализ сильнее одноанионного, то скорость реакции должна быть в прямой зависимости от концентрации комплекса $R{-}HgBr_2^-$. Очевидно, что заместители Y должны влиять на легкость образования, а следовательно, и на концентрацию этого комплекса.

С этой точки зрения понятно, почему при изотопном обмене, катализируемом KBr, наблюдается обратный порядок влияния заместителей, сравнительно с некаталитической реакцией. Естественно, что электроотрицательные заместители, оттягивая электронную плотность от атома ртути, должны облегчать образование комплекса с анионом брома (сравнительно с незамещенным бензилмеркурбромидом) (см. А):

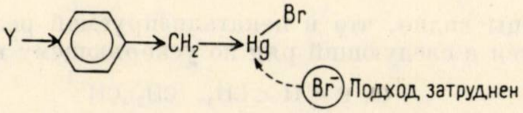
(А)


Y
CH_2
δ+
Hg
Br
Br^-
Подход облегчен

(Б)



(В)


Y
CH_2
Hg
Br
Br^-
Подход затруднен

Наоборот, в случае электронодонорных заместителей образование ковалентной связи аниона брома с атомом ртути должно затрудняться (см. В).

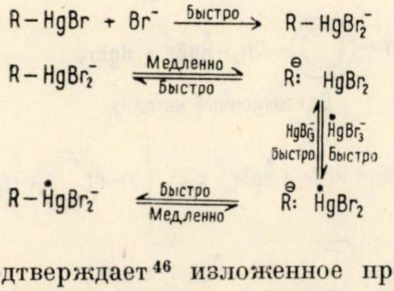
В случае реакции изотопного обмена по механизму S_E1 в присутствии KBr следует ожидать, что из двух процессов комплексообразования (а) и (б)

$$HgBr_2 + Br^- \rightleftarrows HgBr_3^- \qquad (а)$$

$$RHgBr + Br^- \rightleftarrows RHgBr_2^- \qquad (б)$$

только второй (б) будет влиять на скорость реакции вследствие того, что ионизация связи C—Hg в $R{-}HgBr_2^-$ должна происходить легче, чем в R—HgBr.

S_E1-механизм реакции, катализируемой KBr, можно представить следующим образом:

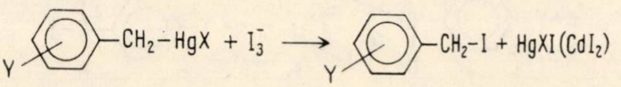

R—HgBr + Br^-
Быстро
$R{-}HgBr_2^-$
$R{-}HgBr_2^-$
Медленно
Быстро
$\overset{\ominus}{R}$: $HgBr_2$
$HgBr_3^-$
$\overset{*}{Hg}Br_3^-$
Быстро
Быстро
$R{-}\overset{*}{Hg}Br_2^-$
Быстро
Медленно
$\overset{\ominus}{R}$: $\overset{*}{Hg}Br_2$

Эксперимент подтверждает[46] изложенное предположение о влиянии на скорость реакции только процесса комплексообразования $R{-}HgBr_2^-$.

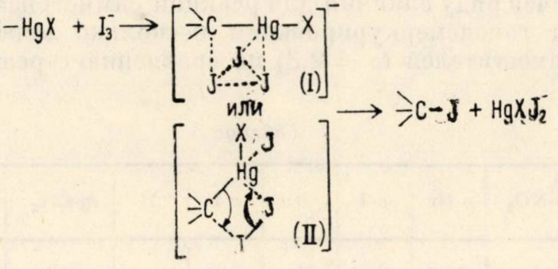
Изучалась S_E-реакция изотопного обмена пара-нитробензилмеркурбромида с $\overset{*}{H}gBr_2$ в ДМСО. Было найдено, что скорость реакции существенно меняется с изменением концентрации KBr. Скорость обмена заметно возрастает уже при концентрациях KBr, несколько меньших, чем концентрация $\overset{*}{H}gBr_2$. Так при [KBr] = 0,05 мол/л ($[HgBr_2]$ = = 0,06 мол/л, [RHgBr] = 0,03 мол/л) скорость обмена возрастает в 8 раз. Этот факт, по-видимому, свидетельствует о том, что даже при концентрациях KBr, меньших чем концентрация $HgBr_2$, в системе наряду с образованием $HgBr_3^-$ происходит в некоторой степени и образование $RHgBr_2^-$. Естественно, что по мере дальнейшего повышения концентрации KBr быстро возрастает концентрация $RHgBr_2^-$, что должно приводить к резкому ускорению реакции. При [KBr] = 0,09 мол/л начальная скорость изотопного обмена в 47 000 раз выше, чем в отсутствии KBr.

РЕАКЦИИ ГАЛОДЕМЕРКУРИРОВАНИЯ

Реакция бензилмеркургалогенидов с I_2 в присутствии избытка CdI_2 имеет общий второй кинетический порядок (первый по каждому из компонентов) в метиловом, этиловом и бутиловом спиртах, 70%-ном водном диоксане, ацетонитриле, диметилформамиде, диметилсульфоксиде.[47, 48] Получены доказательства, что в реакции участвует I_3^- (сравни [48a])



Эта S_E2-реакция, по-видимому, протекает через переходное состояние типа I или II[49]



---

[47] В. А. Калявин, Т. А. Смолина и О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **157**, 919 (1964).

[48] И. П. Белецкая, О. А. Реутов и Т. П. Гурьянова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 1589; **1961**, 1997; И. П. Белецкая и О. А. Реутов, *Труды по химии и химической технологии (г. Горький)*, **2(8)**, 289 (1963).

[48a] S. Winstein и T. G. Traylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2597 (1956).

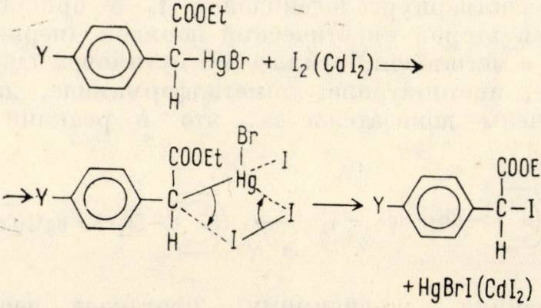
[49] И. П. Белецкая, Т. П. Фетисова и О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **166**, 861 (1966).

Влияние заместителей Y в бензольном кольце приведено в табл. 4 (K_2, л/мол.сек в абсолютном метаноле при 19°C).

Таблица 4

Y	H	CH_3O	CH_3	F	Cl	Br	NO_2
пара	—	8,33	1,93	0,84	0,71	—	Мгновенно
мета	0,75	—	0,83	0,42		0,46	—
орто	—	—	1,75	0,22	0,23	—	—

Ранее отмечалось, что характер влияния структурных факторов на скорость реакции симметризации α-броммеркурарилуксусных эфиров указывает на то, что в циклическом четырехзвенном переходном состоянии типа (А) определяющим является разрыв старой связи C—Hg. Этот вывод подтверждается и в случае реакции α-броммеркурарилуксусных эфиров с I_2 в присутствии CdI_2.[20]



Значения констант скорости реакции второго порядка, приведенные в табл. 5, свидетельствуют о том, что ряд влияния заместителей здесь аналогичен ряду влияния для реакции симметризации (см. табл. 5).

Реакция галодемеркурирования несколько менее чувствительна к влиянию заместителей (ρ = 2,3) по сравнению с реакцией симметризации.

Таблица 5

Y	p-NO_2	p-Br	p-I	p-Cl	p-F	H	m-CH_3	p-iC_3H_7	p-$(CH_3)_3C$
K_2л/мол.сек	615*	79,3	43,6	33,4	14,1	10,1	7,1	4,5	3,5

* В случае Y = NO_2 реакция идет очень быстро. Поэтому в этом случае константа вычислена из условия, что к данному ряду применимо уравнение Гаммета.

Таким образом, S_E2-механизм реакции йодирования рассматриваемых соединений также находится в пограничной области, примыкающей к области реакций, протекающих по механизму S_E1. Этот пример еще раз свидетельствует об известной условности деления механизмов реакций замещения на два крайних типа.

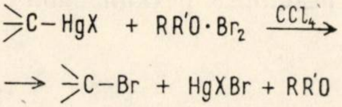
Реакции $Ar-CH_2-HgX$ с галоидами в присутствии CdX_2 или NH_4X представляют собой S_E2-реакции.[50-54]

Реакции бензилмеркургалогенидов с I_2 и Br_2 в отсутствии CdX_2 в среде неполярных растворителей (например, в CCl_4) имеют фотохимический характер * и протекают по радикально-цепному механизму.[55,56]

Однако небольшие добавки H_2O,ROH или R_2O в реакционную смесь (0,25% по объему) изменяют кинетику реакции ртутноорганических соединений с бромом (но не с йодом), а следовательно, и механизм.[58]

Так, например, освещение уже не влияет на скорость реакции. Суммарный кинетический порядок становится вторым (первым по каждому из реагентов).

Естественно предположить, что этот результат обусловлен образованием комплекса брома с кислородсодержащими молекулами и последующим участием этого комплекса в S_E2-реакции в качестве донора электрофильного брома:



Значения констант скоростей некоторых реакций в присутствии добавок приведены в табл. 6.

Таблица 6

Добавка	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	$i-C_3H_7OH$	$t-C_4H_9OH$	$(CH_3)_2O$	$(C_2H_5)_2O$	$(C_3H_7)_2O$	$(C_4H_9)_2O$
K_2, л/моль. сек	9,46	3,43	2,78	1,46	1,17	2,44	1,68	0,94	0,87

---

[50] И. П. Белецкая, О. А. Реутов и Т. П. Гурьянова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 1589.

[51] И. П. Белецкая, О. А. Реутов и Т. П. Гурьянова, *там же*, **1961**, 1997.

[52] И. П. Белецкая, Т. А. Азизян и О. А. Реутов, *там же*, **1961**, 424.

[53] И. П. Белецкая, Т. П. Фетисова и О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **155**, 1095 (1964).

[54] И. П. Белецкая, Т. П. Фетисова и О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **166**, 861 (1966).

* Кинетика, стереохимия и механизм гомолитического замещения атома ртути (связанного с насыщенным атомом углерода) на галоид изучена на примере реакции $CH_3CH(HgBr)CH_2CH_3$ с Br_2 в среде CCl_4.[57]

[55] И. П. Белецкая, О. А. Реутов и Т. П. Гурьянова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 2178.

[56] И. П. Белецкая, О. А. Реутов и Т. А. Азизян, *там же*, **1962**, 223.

[57] О. А. Реутов, Э. В. Углова, И. П. Белецкая и Т. Б. Светланова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1964**, 1383.

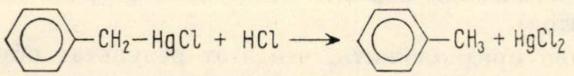
[58] И. П. Белецкая, Т. А. Азизян и О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 1332.

Из табл. 6 видно, что влияние кислородсодержащих соединений на скорость реакции может быть сопоставлено с «координационной цепкостью» и электронодонорными свойствами этих соединений.

ПРОТОДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ

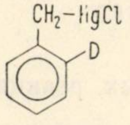
Некоторые особенности протодемеркурирования были изучены на примере бензильных ртутноорганических соединений.

Показано,[59] что в спирте и диоксане реакция бензилмеркурхлорида (БМХ) с HCl

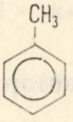


протекает по S_E2-механизму.

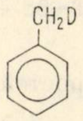
При изучении реакции с DCl в диоксане в условиях псевдомономолекулярности $(БМХ)_0 = 0{,}25$ м/л, $[DCl] = 2{,}5$ м/л было показано,[60] что по мере протекания реакции в реакционной смеси появляются вещества I, II, III и IV*



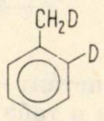
I



II



III

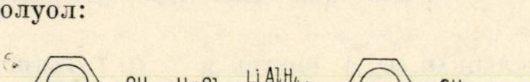


IV

В реакционной смеси после окончания реакции присутствуют, естественно, только соединения II, III и IV.

Из приведенных данных прежде всего следует, что бензилмеркурхлорид (БМХ) вступает в реакцию изотопного обмена с DCl. Это, по-видимому, первый случай дейтерообмена в ряду металлоорганических соединений непереходных металлов.

Для определения положения дейтерия в ядре БМХ восстанавливался $LiAlH_4$ в толуол:



---

[59] О. А. Реутов, И. П. Белецкая и М. Я. Алейникова, *ЖФХ*, **36**, 489 (1962).

[60] Ю. Г. Бундель, Н. Д. Антонова и О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **166**, 1103 (1966).

[60а] О. А. Реутов и И. П. Белецкая, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1966**, 955.

[60б] И. П. Белецкая, О. А. Максименко и О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **168**, 333 (1966).

[60в] И. П. Белецкая, О. А. Максименко и О. А. Реутов, *ЖОРХ*, **2**, 1129 (1966).

[60г] И. П. Белецкая, О. А. Максименко, В. Б. Вольева и О. А. Реутов, *ЖОРХ*, **2**, 1132 (1966).

* Специальными опытами показано, что образующийся толуол в условиях реакции в изотопный обмен с DCl не вступает.

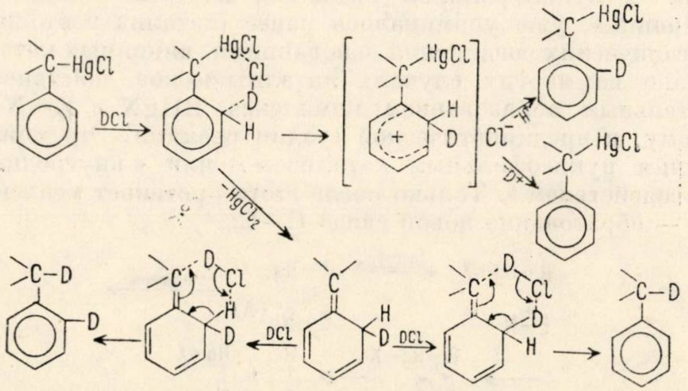
После этого методом инфракрасной спектроскопии было показано, что дейтерий практически содержится только в орто-положении ($K_o/K_p = 25:1$).

В табл. 7 приведены масс-спектры толуолов, выделенных на различных глубинах превращения БМХ.

Таблица 7

% превращения БМХ	Масс-спектр толуолов		
	d_2	d_1	d_0
25	36,4	51,2	12,4
50	36,2	50,2	13,5
70	37,9	48,0	14,0

Учитывая все вышеизложенное, механизм этой довольно сложной реакции БМХ с DCl может быть, по-видимому, достаточно удовлетворительно изображен следующей схемой:



Имея в виду высокую лабильность связи C—Hg в молекуле дибензилртути (ДБР), можно было рассчитывать получить первый пример S_E1-реакции у насыщенного атома углерода при протолизе металлоорганических соединений.

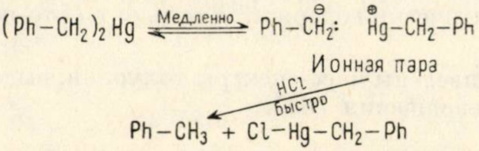
$$(Ph-CH_2)_2Hg + HCl \rightarrow Ph-CH_3 + Ph-CH_2-HgCl$$

Действительно, оказалось, что в ДМСО реакция протекает по первому кинетическому порядку, причем при замене HCl на DCl кинетический изотопный эффект отсутствует.[61] Это свидетельствует о том, что при суммарном первом порядке реакция имеет первый порядок по ДБР и нулевой по кислоте.

---

[61] И. П. Белецкая, Л. А. Федоров и О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **163**, 1381 (1965).

Механизм может быть представлен схемой:


(Ph−CH₂)₂Hg
Медленно
Ph−CH₂:
Hg−CH₂−Ph
Ионная пара
HCl
быстро
Ph−CH₃ + Cl−Hg−CH₂−Ph

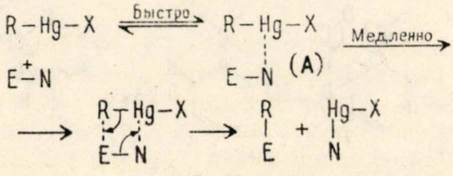
Интересно, что эта реакция протекает по механизму S_E1 и в ряде других растворителей: диметилформамид, водный (5%) ацетонитрил, тетрагидрофуран, бутанол. Вероятная причина — высокая лабильность C—Hg связи, а также образование при S_E1-реакции достаточно стабильной ионной пары.

В работе [61] изучено также влияние добавок воды на скорость S_E1-реакции протолиза.

« ВНУТРЕННИЙ КАТАЛИЗ » в S_E-РЕАКЦИЯХ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

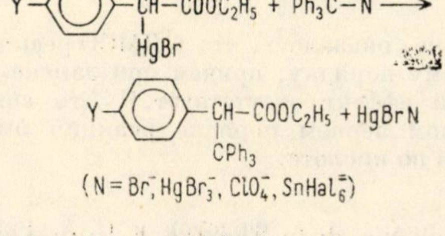
Во всех S_E-реакциях несимметричных ртутноорганических соединений наблюдается ускорение под действием нуклеофильных катализаторов. О нуклеофильном катализе, который можно определить как « внешний », уже упоминалось ранее (катализ изотопного обмена ртутноорганических соединений основаниями, анионный катализ и т.п.).

Однако во многих случаях каталитическое действие связано с предварительным образованием комплекса RHgX с E—N * типа (A), по-видимому, в предкинетической стадии реакции. Это можно назвать « внутренним нуклеофильным катализом » или « внутренним нуклеофильным содействием ». Только после этого протекает медленная стадия реакции — образование новой связи C—E:


R−Hg−X
E−N
Быстро
R−Hg−X
E−N
(A)
Медленно
R−Hg−X
E−N
R
E
+
Hg−X
N

Идея « внутреннего нуклеофильного катализа » в S_E2-реакциях развита в работах [60а−г].

Так, например, был изучен механизм реакции трифенилметилирования этилового эфира α-броммеркурарилуксусных кислот в дихлорэтане:


Y
CH−COOC₂H₅ + Ph₃C−N
HgBr
Y
CH−COOC₂H₅ + HgBrN
CPh₃

$(N = Br^-, HgBr_3^-, ClO_4^-, SnHal_6^=)$

---

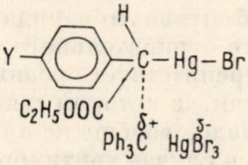
* E — электрофильная, N — нуклеофильная часть молекулы.

В случае $N = ClO_4$ реакция не идет, так как образование комплекса типа (А) невозможно. Не идет реакция и в случае сильного ионизированного соединения $2Ph_3C^+SnX_6^=$. Использование более слабой льюисовой кислоты — бромной ртути уже позволяет осуществить реакцию алкилирования (комплексом $Ph_3C^{\delta+} \ldots HgBr_3^{\delta-}$), хотя реакция идет медленнее, чем в случае самого Ph_3CBr; в последнем случае показано спектрофотометрически, что реакция происходит через промежуточное образование комплекса.

По-видимому, в перечисленных реакциях структуры переходных состояний отличны, что подтверждается различным влиянием заместителей Y из пара-положения бензольного кольца ртутноорганического соединения. Так реакция меркурированного эфира с $Ph_3CBr \cdot HgBr_2$ ускоряется электронодонорными и тормозится электроноакцепторными заместителями:

$$C_3H_7, \; C_2H_5 > C_4H_9 > H > F > Cl > Br > I > NO_2.$$

Это, по-видимому, связано с важностью электрофильной атаки на атом углерода (переходное состояние I):

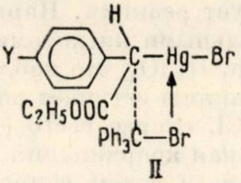


I

В случае же реакции ртутноорганических соединений с самим трифенилбромидом влияние заместителей Y обратное:

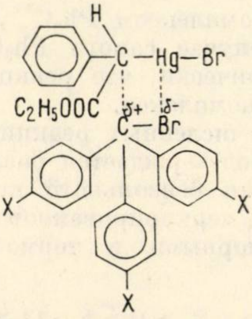
$$NO_2 > Hal > H > Alk.$$

Инверсия влияния заместителей, по-видимому, обусловлена влиянием на скорость реакции прочности образующейся связи между бромом и атомом ртути (переходное состояние II). В этом случае возможно, что определяющим фактором становится разрыв старой связи углерод-ртуть, а не образование новой связи углерод-углерод, т.е. механизм реакции приближается к S_E1-типу. Тот факт, что реакция не проходит при



II

использовании полностью ионных соединений (например, $Ph_3C^+ClO_4^-$), показывает, что в любых реакциях алкилирования рассматриваемого типа вряд ли можно ожидать реализацию полностью открытой структуры переходного состояния (I) и что какая-то доля координации $HgBr_3^{\delta-}$ с атомом ртути, хотя и меньшая, чем в случае структуры II, должна иметь место. То, что в реакции важны оба фактора: электрофильная атака на атом углерода и нуклеофильная координация с атомом ртути, демонстрируется также влиянием заместителей X в молекуле электрофильного агента (переходное состояние III).

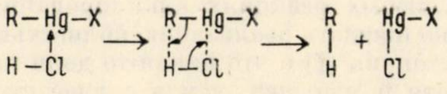


X— CH_3, H, NO_2

Так, например, скорость реакции алкилирования уменьшается при переходе от тритилбромида к тритолилбромметану, т.е. при уменьшении положительного эффективного заряда на атоме углерода. Однако и уменьшение эффективного отрицательного заряда на атоме брома триарилбромметана также препятствует реакции. Так, оказалось, что три(*p*-нитрофенил) бромметан, в котором связь углерод-бром более ковалентна, чем в тритилбромиде, вообще не алкилирует меркурированный эфир. Отсюда следует, что в случае тритилбромида имеется оптимальное сочетание условий, обусловливающих хорошую алкилирующую способность этого вещества. Приведенные данные являются хорошей иллюстрацией необходимости нуклеофильной координации в реакциях ртутноорганических соединений.

Аналогичная закономерность может быть продемонстрирована на примере протолиза ртутноорганических соединений.

Реутов с сотр.[59] и Десси и сотр.[62] показали, что скорость протолиза ртутноорганических соединений хлористым водородом уменьшается при увеличении содержания воды в растворителе. Это явление связано с тем, что при малом содержании воды с возрастанием ее концентрации происходит увеличение сольватации HCl и его дезактивация, а при большем содержании воды происходит одновременно ионизация HCl, что также препятствует реакции. Наряду с другими аргументами (отсутствием реакции с сильными кислотами, не способными к координации со ртутью, например, $HClO_4$) это наблюдение подтверждает предположение о том, что в реакцию вступает не сольватированный протон, а молекулярная форма HCl, скорее всего его ионная пара. При этом возможно, что нуклеофильная координация хлора с ртутью происходит в предкинетической стадии, а затем сопровождается электрофильной атакой водорода на углерод.



---

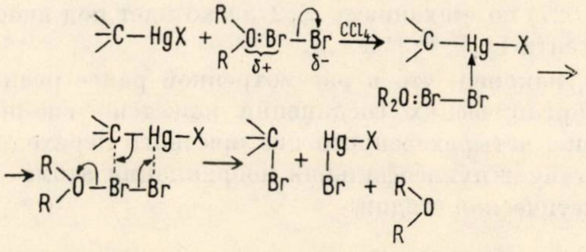
[62] R. Dessy и F. Paulic, *J. Chem. Educ.*, **40**, 185 (1963).

Естественно, что в результате этого в реакции реализуется замкнутая структура переходного состояния. Возможно, что образование такой структуры переходного состояния является важным фактором, определяющим строгое сохранение стереохимической конфигурации в реакциях S_E2-типа.

Можно надеяться, что концепция внутреннего нуклеофильного содействия окажется весьма полезной для элементоорганической химии. Уже сейчас многое из того, что ранее было непонятным, получает простое и естественное объяснение* с позиций этой концепции.

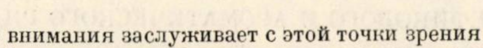
Так, например, ранее было непонятно, почему комплексы брома с эфирами $R_2O \cdot Br_2$ — более эффективные реагенты в S_E2 - реакции с ртутноорганическими соединениями, чем свободный бром[58] (см. стр. 329).

Учитывая необходимость внутреннего нуклеофильного содействия, это обстоятельство понять легко: в комплексе $R_2O \cdot Br_2$ электронная плотность на одном из атомов брома выше, чем на атомах брома в молекуле Br_2. Отсюда — бо́льшая способность к координации с атомом ртути.



S_E2-реакция становится настолько быстрой, что конкурирующий процесс — фотохимическая, свободно-радикальная реакция — подавляется.

В реакциях одноалкильного изотопного обмена

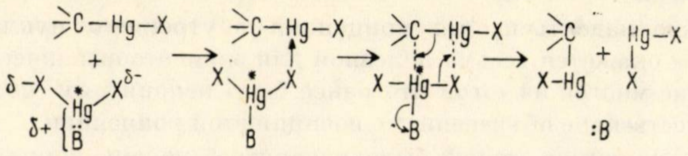


$$>C-HgX + \overset{*}{Hg}X_2 \rightleftharpoons >C-\overset{*}{Hg}-X + HgX_2$$

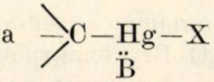
---

* Пристального внимания заслуживает с этой точки зрения и « внешний нуклеофильный катализ » в S_E-реакциях. Учитывая это явление, придется пересмотреть некоторые общепризнанные положения. Так, например, общепринятое мнение, что симметричные ртутноорганические соединения R_2Hg реакционноспособнее ртутноорганических солей RHgX, справедливо только для некаталитических реакций. В каталитических условиях (когда фактически реагируют R_2HgX^- и $RHgX_2^-$) реакции и полнозамещенных ртутноорганических соединений и ртутноорганических солей ускоряются, однако для последних соединений ускорение значительно больше. В результате ртутноорганические соли в каталитических условиях реагируют быстрее симметричных ртутноорганических соединений.

каталитическое действие оснований может быть объяснено большой склонностью атомов галоида в комплексах $B\cdot\overset{*}{H}gX_2$ к нуклеофильному содействию:

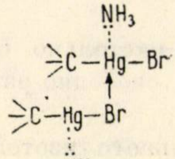


Конечно, следует считаться с возможностью образования и комплексов

типа  $\underset{\ddot{B}}{>C-Hg-X}$ при значительном избытке основания. В этом случае внутреннее нуклеофильное содействие будет затруднено, но одновременно облегчена реакция по S_E1-механизму.

Если принять во внимание необходимость нуклеофильного содействия, то не будет вызывать удивления и тот факт, что галодемеркурирование (стр. 327) по механизму S_E2 легко идет под действием нуклеофильного реагента I_3^- [47, 48, 49] и т.п.

Отметим, наконец, что в рассмотренной ранее реакции симметризации ртутноорганических соединений кажется вполне возможным, что образованию четырехзвенного циклического переходного состояния также предшествует нуклеофильная координация атома брома со ртутью в предкинетической стадии:



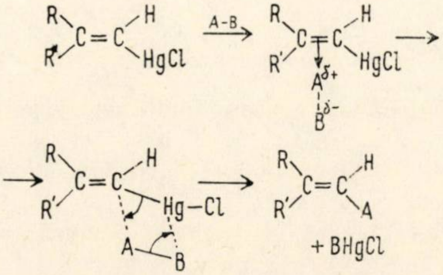
О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОЛЕФИНОВОГО И АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДОВ

Как известно, в общем случае механизмы реакций замещения у насыщенного, олефинового и ароматического атома углерода существенно отличаются друг от друга.

Однако в случае ртутноорганических соединений нельзя не заметить в S_E-реакциях известного сходства, обусловленного общей, весьма характерной, замещаемой группой (HgX, иногда HgR).

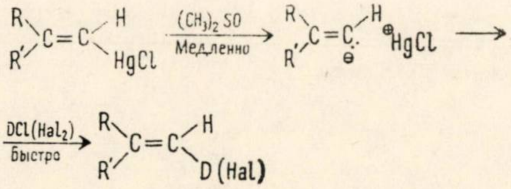
S_E2-реакции этиленовых и ароматических ртутноорганических соединений в малополярных растворителях, по-видимому, также протекают через циклическое четырехзвенное переходное состояние.[63–68]

Так, например, S_E2-реакции цис- и транс-бета-хлорвинилмеркурхлоридов и цис- и транс-изомеров стирилмеркургалогенидов протекают с сохранением конфигурации;[63–65,68] их механизм может быть изображен схемой:



I R=Cl, R′=H; II R=H, R′=Cl;
III R=Ph, R′=H; IV R=H, R′=Ph.

Интересно, что S_E1-реакции у олефинового атома углерода также протекают с сохранением геометрической конфигурации:[64, 65]



Механизм протолиза и галодемеркурирования ароматических **ртутноорганических соединений также имеет ряд сходных черт[66, 67] с механизмом этих же реакций в жирном ряду.**

---

[63] И. П. Белецкая, В. Н. Карпов и О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 2129.

[64] И. П. Белецкая, В. И. Карпов и О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **161**, 586 (1965).

[65] И. П. Белецкая, В. И. Карпов, В. А. Москаленко и О. А. Реутов, *ДАН СССР*, **162**, 86 (1965).

[66] И. П. Белецкая, А. Е. Мышкин и О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1965**, 240.

[67] И. П. Белецкая, А. В. Эрмансон и О. А. Реутов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1965**, 231.

[68] И. П. Белецкая, О. А. Реутов и В. И. Карпов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 1962.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 339–353 (1967)

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DES POTENTIELS NORMAUX D'ÉLECTRODE. III

I. G. MURGULESCU et ELENA CONSTANTINESCU

Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Bucarest, Bd. Republicii 13

Reçu le 17 novembre 1966

Dans le présent travail on donne les valeurs correspondant aux différences

$$E^0_{{}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me},\ {}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me}^{(+)m}} - E^0_{{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me},\ {}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me}^{(+)n}} \quad \text{et} \quad E^0_{\mathrm{Me},\ \mathrm{Me}^{(+)n}} - E^0_{X,\ X^{(-)n}}$$

calculées à l'aide des données spectroscopiques et thermochimiques.

Dans deux travaux antérieurs[1,2] nous avons évalué les potentiels normaux d'électrode des métaux et des halogènes. Par des schémas analogues, nous avons calculé dans le présent travail les différences des potentiels normaux de deux métaux, de même que celles entre un métal et un métalloïde. Les réactions électrochimiques, ayant lieu dans ces systèmes, peuvent être représentées par les équations suivantes :

$$1.\ p\,{}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me(s)} + q\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me}^{(+)n}_{(\mathrm{aqua})} \rightleftharpoons p\,{}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me}^{(+)m}_{(\mathrm{aqua})} + q\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me\,(s)} \qquad (pm = qn)$$

$$2.\ \mathrm{Me(s)} + \frac{n}{2}\,X_2(g) \rightleftharpoons \mathrm{Me}^{(+)n}_{(\mathrm{aqua})} + nX^{-}_{(\mathrm{aqua})}$$

Dans ces cas nous avons l'avantage de pouvoir employer, au lieu des énergies d'hydratation des ions individuels, les valeurs des énergies d'hydratation des sels à anions communs, respectivement des sels qui en résultent.

1. PROCESSUS ÉLECTROCHIMIQUES DE LA FORME

$$p\,{}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me(s)} + q\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me}^{(+)n}_{(\mathrm{aqua})} \rightleftharpoons p\,{}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me}^{(+)m}_{(\mathrm{aqua})} + q\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me\,(s)}$$

En posant $q/p = r$, le processus précédent peut être mis sous la forme :

$${}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me(s)} + r\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me}^{(+)n}_{(\mathrm{aqua})} \rightleftharpoons {}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me}^{(+)m}_{(\mathrm{aqua})} + r\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me(s)} \qquad (1)$$

---

[1] I. G. Murgulescu et E. Constantinescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 199 (1967).
[2] I. G. Murgulescu et E. Constantinescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 223 (1967).

Afin d'effectuer les calculs, on considère les groupes parallèles de transformation :

$$\begin{tikzcd}
{}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me(s)} \arrow[rr] \arrow[d, leftrightarrow, dashed] & & {}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me(g)} \arrow[d] & r\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me(g)} \arrow[rr] & & r\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me(s)} \arrow[d, leftrightarrow, dashed] \\
{}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me}^{(+)m}_{\mathrm{aqua}},\ a_{\mathrm{Me}^{(+)m}} = 1 & & {}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me}^{(+)m}_{(\mathrm{g})} + \mathrm{me} + r\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me}^{(+)n}_{(\mathrm{g})} \arrow[ur] \arrow[dl] & & & r\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me}^{(+)n}_{\mathrm{aqua}},\ a_{\mathrm{Me}^{(+)n}} = 1 \arrow[dl] \\
& {}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me}^{(+)m}_{\mathrm{aqua}} \arrow[ul] & & & r\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me}^{(+)n}_{\mathrm{aqua}} \arrow[ull] &
\end{tikzcd}$$

qui ont lieu dans les étapes suivantes :

$$\begin{array}{llll}
1. & {}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me(s)} & \to {}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me(g)} & \Delta F_1 = -RT \ln \dfrac{a_{\mathrm{I}_{\mathrm{Me(g)}}}}{a_{\mathrm{I}_{\mathrm{Me}(s)}}} \\
2. & {}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me(g)} & \to {}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me}^{(+)m}_{(\mathrm{g})} + \mathrm{me} & \Delta F_2 = \mathscr{F}({}^{\mathrm{I}}I_1 + {}^{\mathrm{I}}I_2 + \dots {}^{\mathrm{I}}I_m) = \mathscr{F} \sum\limits_1^m {}^{\mathrm{I}}I_i \\
3. & {}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me}^{(+)m}_{(\mathrm{g})} & \to {}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me}^{(+)m}_{\mathrm{aqua}} & \Delta F_3 = \Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Hydr}} \\
4. & {}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me}^{(+)m}_{\mathrm{aqua}} & \to {}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me}^{(+)m}_{(\mathrm{aqua},\ a_{\mathrm{I}_{\mathrm{Me}}{}^{(+)m}=1})} & \Delta F_4 = -\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Dil}} \\
 & & & \\
5. & r\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me}^{(+)n}_{(\mathrm{aqua},\ a_{\mathrm{II}_{\mathrm{Me}(+)n}}=1} & \to r\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me}^{(+)n}_{\mathrm{aqua}} & \Delta F_5 = r\,\Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Dil}} \\
6. & r\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me}^{(+)m}_{\mathrm{aqua}} & \to r\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me}^{(+)n}_{(\mathrm{g})} & \Delta F_6 = -r\,\Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Hydr}} \\
7. & r\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me}^{(+)n}_{(\mathrm{g})} + \mathrm{me} & \to r\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me\ (g)} & \Delta F_7 = -r\mathscr{F}({}^{\mathrm{II}}I_1 + {}^{\mathrm{II}}I_2 + \dots {}^{\mathrm{II}}I_n) = \\
 & & & \qquad = -r\mathscr{F} \sum\limits_1^n {}^{\mathrm{II}}I_i \\
 & & & \\
8. & r\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me\ (g)} & \to r\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me\ (s)} & \Delta F_8 = r\,RT \ln \dfrac{a_{\mathrm{II}_{\mathrm{Me(g)}}}}{a_{\mathrm{II}_{\mathrm{Me(s)}}}}
\end{array}$$

$${}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me(s)} + r\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me}^{(+)n}_{(\mathrm{aqua},\ a_{\mathrm{II}_{\mathrm{Me}}{}^{(+)n}=1})} = r\,{}^{\mathrm{II}}\mathrm{Me(s)} + {}^{\mathrm{I}}\mathrm{Me}^{(+)m}_{(\mathrm{aqua},\ a_{\mathrm{I}_{\mathrm{Me}}{}^{(+)m}=1})}$$

L'énergie libre standard qui résulte de la somme des énergies libres des huit processus partiels est donnée par l'expression :

$$\Delta F^0 = -RT \ln \frac{a_{\mathrm{I}_{\mathrm{Me(g)}}}}{a^r_{\mathrm{II}_{\mathrm{Me(g)}}}} + RT \ln \frac{a_{\mathrm{I}_{\mathrm{Me(s)}}}}{a^r_{\mathrm{II}_{\mathrm{Me(s)}}}} + \mathscr{F}\left(\sum_1^m {}^{\mathrm{I}}I_i - r \sum_1^n {}^{\mathrm{II}}I_i \right) +$$

$$+ (\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Hydr}} - r\,\Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Hydr}}) - (\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Dil}} - r\,\Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Dil}}) \qquad (2)$$

En posant :

$$a_{\mathrm{I}_{\mathrm{Me(s)}}} = a_{\mathrm{II}_{\mathrm{Me(s)}}} = 1\ ; \quad a_{\mathrm{I}_{\mathrm{Me(g)}}} = p_{\mathrm{I}}\ ; \quad a_{\mathrm{II}_{\mathrm{Me(g)}}} = p_{\mathrm{II}}.$$

Mais : $\Delta F^0 = n(E^0_{\mathrm{I}} - E^0_{\mathrm{II}})\,\mathscr{F}$.

D'après la convention européenne, il s'ensuit que :

$$E^0_{\mathrm{I}}-E^0_{\mathrm{II}}=-\frac{RT}{n\mathfrak{F}}\ln\frac{p_{\mathrm{I}}}{p^r_{\mathrm{II}}}+\frac{\sum\limits_1^m {}^{\mathrm{I}}I_i-r\sum\limits_1^n {}^{\mathrm{II}}I_i}{n}+$$

$$+\frac{\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Hydr}}-r\,\Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Hydr}}}{n\mathfrak{F}}-\frac{\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Dil}}-r\,\Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Dil}}}{n\mathfrak{F}} \tag{3}$$

Des grandeurs qui figurent dans l'équation (3) on ne trouve dans les tableaux des constantes que les énergies d'ionisation ; les autres grandeurs ont dû être calculées à l'aide des données expérimentales ou théoriques.

Comme on a montré [1] les tensions de vapeur p des métaux peuvent être exprimées en fonction des chaleurs de sublimation λ, en intégrant l'équation de Clapeyron.

Il s'ensuit que :

$$\ln p=-\frac{\lambda_0}{RT}+\frac{5}{2}\ln T-\int_0^T\frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T Cp(\mathrm{s})\cdot\mathrm{d}T+i_{\mathrm{Me}}$$

Afin d'évaluer le premier terme de l'équation (3), on a :

$$\ln\frac{p_{\mathrm{I}}}{p^r_{\mathrm{II}}}=-\frac{\lambda^0_{\mathrm{I}}-r\lambda^0_{\mathrm{II}}}{RT}-\int_0^T\frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T[{}^{\mathrm{I}}Cp(\mathrm{s})-r\,{}^{\mathrm{II}}Cp(\mathrm{s})]\,\mathrm{d}T+$$

$$+(i_{\mathrm{I_{Me}}}-ri_{\mathrm{II_{Me}}})+\frac{5}{2}(1-r)\ln T \tag{4}$$

Par conséquent, l'équation (3) peut être mise aussi sous la forme :

$$E^0_{\mathrm{I}}-E^0_{\mathrm{II}}=-\frac{\lambda^0_{\mathrm{I}}-r\lambda^0_{\mathrm{II}}}{n\mathfrak{F}}+\frac{RT}{n\mathfrak{F}}\left[\int_0^T\frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T({}^{\mathrm{I}}Cp(\mathrm{s})-r\,{}^{\mathrm{II}}Cp(\mathrm{s}))\mathrm{d}T-(i_{\mathrm{I_{Me}}}-ri_{\mathrm{II_{Me}}})\right]$$

$$-\frac{5RT}{2n\mathfrak{F}}(1-r)\ln T+\frac{\sum\limits_1^m {}^{\mathrm{I}}I_i-r\sum\limits_1^n {}^{\mathrm{II}}I_i}{n}+ \tag{5}$$

$$+\frac{\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Hydr}}-r\,\Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Hydr}}}{n\mathfrak{F}}-\frac{\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Dil}}-r\,\Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Dil}}}{n\mathfrak{F}}$$

Toutes les grandeurs ont les significations connues*. Afin de simplifier les opérations, on a calculé les valeurs de $RT\ln p$ (de l'équation 3) (tabl. 1). Les données sur les différences des énergies d'hydratation $\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Hydr}}-r\,\Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Hydr}}$ de deux ions métalliques se trouvent sur les tableaux 2—9.

---

* Pour les éléments ayant la même valence, $r = 1$ de sorte que la formule se simplifie.

On peut calculer aussi cette différence à l'aide des énergies d'hydratation des sels ayant l'anion commun :

$$\Delta F_{\text{Hydr}\ {}^{\text{I}}\text{Me}^{(+)m}A_v{}^{(-)u}} - r\,\Delta F_{\text{Hydr}\ {}^{\text{II}}\text{Me}^{(+)n}A_v^{(-)u}} = \Delta F^{\text{I}}_{\text{Hydr}} - r\,\Delta F^{\text{II}}_{\text{Hydr}} \qquad (6)$$

où, $nv = mw$.

Nous avons considéré les énergies d'hydratation des chlorures [3]. Pour les métaux alcalins, les calculs ont été effectués par les deux méthodes (A et B). La concordance entre les résultats obtenus par ces méthodes et les données expérimentales est très bonne. Les résultats sont inscrits dans les tableaux (2—6).

Tableau 1

$$RT\ln p = -\lambda_0 + \frac{5}{2}RT\ln T - RT\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T Cp(\mathrm{s})\mathrm{d}T + RT\cdot i_{\mathrm{Me(g)}}$$

Métal	λ_0	$\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T Cp\mathrm{d}T$	$i_{\mathrm{Me(g)}}$	$RT\ln p$	Métal	λ_0	$\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T Cp\mathrm{d}T$	$i_{\mathrm{Me(g)}}$	$RT\ln p$
Li	38,05	1,01	13,77	−22,1166	Mg	34,8	2,13	14,96	−18,835
Na	25,97	3,25	15,56	−10,3021	Ca	47,4	2,65	15,70	−31,295
K	21,59	4,69	16,36	− 6,2997	Sr	37,6	3,33	16,88	−21,201
Rb	19,91	5,04	17,53	− 4,1359	Ba	49,1	4,31	17,55	−32,883
Cs	19,05	7,26	18,20	− 4,1904	Zn	31,4	2,56	16,44	−14,806
Ag	67	2,82	17,88	−49,7096	Cd	27,03	3,35	17,25	−10,424
Tl	44,2	7,34	18,84	−29,0100	Fe	95	1,36	18,40	−76,541
Cu	81,6	2,05	17,09	−64,322	Co	86	1,57	18,59	−67,553
Be	76,5	0,35	13,47	−60,354	Ni	85	1,62	18,47	−66,654

Pour les métaux bivalents, faute de données expérimentales, ont n'a pu utiliser que la variante A (tabl. 7—9).

Le dernier terme a été apprécié par la différence des énergies limites de dilution des sels de deux métaux ayant l'anion commun. On sait que les activités ioniques individuelles ne pouvant être définies au point de vue thermodynamique, on n'a considéré comme activités ioniques que les valeurs moyennes des activités des sels correspondants qui peuvent être déterminées par l'expérience.

Pour les métaux bivalents, on a calculé les différences $E^0_{\text{I}} - E^0_{\text{II}}$ sans tenir compte du dernier terme de l'équation (5), qui est d'ailleurs négligeable, comme on peut le voir sur le tableau 10.

Les valeurs trouvées sur les tableaux (2—9) et calculées à l'aide de la méthode décrite, concordent avec celles obtenues par les mesures expérimentales des potentiels d'électrode.

---

[3] G. Kortüm, « Lehrbuch der Elektrochemie », Verlag Chemie Gmb H., Weinheim, Bergstr., 1957, p. 103.

Tableau 2

$$E^0_{\mathrm{I}} - E^0_{\mathrm{II}} = -\frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln \frac{p_{\mathrm{I}}}{p_{\mathrm{II}}} + \frac{\sum_1^n {}^{\mathrm{I}}I_i - \sum_1^n {}^{\mathrm{II}}I_i}{n} + \frac{\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Hydr}} - \Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Hydr}}}{n\mathfrak{F}} - \frac{\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Dil}} - \Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Dil}}}{n\mathfrak{F}}$$

A

Elément	$RT \ln p$ kcal/mole	$-RT \ln p_{\mathrm{I}} + RT \ln p_{\mathrm{II}}$ kcal/mole	$0{,}04337 \times$ col. 2 volts	$+ I_{\mathrm{Li}}$ volts	$- I_{\mathrm{Me}}$ volts	$\Delta F^{\mathrm{Li}^+}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$- \Delta F^{\mathrm{Me}^+}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$\Delta F^{\mathrm{Li}^+}_{\mathrm{Hydr}} - \Delta F^{\mathrm{Me}^+}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$0{,}04337 \times$ col. 8 volts	$\Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Dil}}$ cal/mole	$\Delta F^{\mathrm{LiCl}}_{\mathrm{Dil}} - \Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Dil}}$ cal/mole	$-0{,}04337 \times$ col. 11 volts	$E^0_{\mathrm{Li,\,Li^+}} - E^0_{\mathrm{Me,Me^+}}$ (volts)		Δ(mV) *calc.*-exp.
													Σ alg. 3,4,5,9,12 I. G. Murgulescu, E. Constantinescu	exp.	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Li	−22,1166	—	—	+5,40	—	−123	—	—	—	−334	—	—	—	—	—
Na	−10,3021	+11,8145	+0,512	+5,40	−5,14	−123	+ 98,14	−24,86	−1,078	+ 23	−357	+0,015	−0,291	−0,297	+6
K	− 6,2997	+15,8169	+0,686	+5,40	−4,34	−123	+ 81,57	−41,34	−1,797	+ 26	−360	+0,016	−0,035	−0,085	+50
Rb	− 4,1359	+17,9807	+0,780	+5,40	−4,17	−123	+ 74,86	−48,14	−2,088	0	−334	+0,014	−0,064	−0,085	+21
Cs	− 4,1904	+17,9262	+0,777	+5,40	−3,89	−123	+ 68,4	−54,6	−2,368	+330	−664	+0,029	−0,052	−0,087	+35
Ag	−49,7096	−27,5930	−1,197	+5,40	−7,54	−123	+112,5	−10,5	−0,455	—	—	—	−3,792	−3,809	+17
Tl	−29,0100	− 6,8934	−0,299	+5,40	−6,12	−123	+ 86,00	−37	−1,605	—	—	—	−2,624	−2,674	+50

B

Elément	$RT \ln p$	$-RT \ln p_{\mathrm{I}} + RT \ln p_{\mathrm{II}}$	$0{,}04337 \times$ col. 2	$+ I_{\mathrm{Li}}$	$- I_{\mathrm{Me}}$	$\Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$\Delta F^{\mathrm{LiCl}}_{\mathrm{Hydr}} - \Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$0{,}04337 \times$ col. 7 volts	$\Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Dil}}$	$\Delta F^{\mathrm{LiCl}}_{\mathrm{Dil}} - \Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Dil}}$	$-0{,}04337 \times$ col. 10	$E^0_{\mathrm{Li,\,Li^+}} - E^0_{\mathrm{Me,\,Me^+}}$ (volts)		Δ(mV) *calc.*-exp.
												Σ alg. 3,4,5,9,12 I. G. Murgulescu, E. Constantinescu	exp.	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Li	−22,1166	—	—	+5,40	—	−196	—	—	−334	—	—	—	—	—
Na	−10,3021	+11,8145	+0,512	+5,40	−5,14	−171	−25	−1,084	+ 23	−357	+0,015	−0,298	−0,297	− 1
K	− 6,2997	+15,8169	+0,686	+5,40	−4,34	−154	−42	−1,821	+ 26	−360	+0,016	−0,061	−0,085	+24
Rb	− 4,1359	+17,9807	+0,780	+5,40	−4,17	−148	−48	−2,082	0	−334	+0,014	−0,058	−0,085	+27
Cs	− 4,1904	+17,9262	+0,777	+5,40	−3,89	−141	−55	−2,385	+330	−664	+0,029	−0,069	−0,087	+19

Tableau 3

$$E_{\mathrm{I}}^{0}-E_{\mathrm{II}}^{0}=-\frac{RT}{n\mathcal{F}}\ln\frac{p_{\mathrm{I}}}{p_{\mathrm{II}}}+\frac{\sum_{1}^{n}{}^{\mathrm{I}}I_i-\sum_{1}^{n}{}^{\mathrm{II}}I_i}{n}+\frac{\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{I}}-\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{II}}}{n\mathcal{F}}-\frac{\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{I}}-\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{II}}}{n\mathcal{F}}$$

Elément	$RT\ln p$ kcal/mole	$-RT\ln p_{\mathrm{I}}$ $+RT\ln p_{\mathrm{II}}$ kcal/mole	0,04337 × col. 2 volts	$+I_{\mathrm{Na}}$ volts	$-I_{\mathrm{Me}}$ volts	$\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{Na}^+}$ kcal/mole	$-\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{Me}^+}$ kcal/mole	$\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{Na}^+}-$ $-\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{Me}^+}$ kcal/mole	0,04337 × col. 8 volts	$\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{MeCl}}$ cal/mole	$\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{NaCl}}-$ $-\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{MeCl}}$ cal/mole	−0,04337 × × col. 11 volts	$E_{\mathrm{Na,Na}^+}^{0}-E_{\mathrm{Me,Me}^+}^{0}$ (volts) Σ alg. 3,4,5,9,12 I. G. Murgulescu E. Constantinescu	exp.	Δ(mV) *calc.*-exp.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Li	−22,1166	−11,8145	−0,512	+5,14	−5,40	−98,14	+123	+24,86	+1,078	−334	+357	−0,015	+0,291	+0,297	− 6
Na	−10,3021	—	—	+5,14	—	−98,14	—	—	—	+ 23	—	—	—	—	—
K	− 6,2997	+ 4,0024	+0,174	+5,14	−4,34	−98,14	+ 81,57	−16,57	−0,719	+ 26	− 3	—	+0,255	+0,212	+43
Rb	− 4,1359	+ 6,1662	+0,267	+5,14	−4,17	−98,14	+ 74,86	−23,28	−1,010	0	+ 23	−0,001	+0,226	+0,212	+14
Cs	− 4,1904	+ 6,1117	+0,265	+5,14	−3,89	−98,14	+ 68,4	−29,74	−1,290	+330	−307	+0,013	+0,212	+0,210	+ 2
Ag	−49,7096	−39,4075	−1,709	+5,14	−7,54	−98,14	+112,5	+14,36	+0,623	—	—	—	−3,486	−3,512	+26

B

Elément	$RT\ln p$	$-RT\ln p_{\mathrm{I}}$ $+RT\ln p_{\mathrm{II}}$	0,04337 × col. 2	$+I_{\mathrm{Na}}$	$-I_{\mathrm{Me}}$	$\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{MeCl}}$ kcal/mole	$\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{NaCl}}$ $\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{MeCl}}$ kcal/mole	0,04337 × col. 7 volts	$\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{MeCl}}$	$\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{NaCl}}-$ $\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{MeCl}}$	−0,04337 × × col. 10	$E_{\mathrm{Na,Na}^+}^{0}-E_{\mathrm{Me,Me}^+}^{0}$ Σ alg. 3,4,5,8,11 I. G. Murgulescu, E. Constantinescu	exp.	Δ(mV) *calc.*-exp.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
L*i*	−22,1166	−11,8145	−0,512	+5,14	−5,40	−196	+25	+1,084	−334	+357	−0,015	+0,297	+0,297	0
Na	−10,3021	—	—	+5,14	—	−171	—	—	+ 23	—	—	—	—	—
K	− 6,2997	+ 4,0024	+0,174	+5,14	−4,34	−154	−17	−0,737	+ 26	− 3	−0,01001	+0,237	+0,212	+25
Rb	− 4,1359	+ 6,1662	+0,267	+5,14	−4,17	−148	−23	−0,998	0	+ 23	−0,001	+0,238	+0,212	+26
Cs	− 4,1904	+ 6,1711	+0,267	+5,14	−3,89	−141	−30	−1,301	+330	−307	+0,013	+0,201	+0,210	−9

Tableau 4

$$E^0_{\mathrm{I}} - E^0_{\mathrm{II}} = -\frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln \frac{p_{\mathrm{I}}}{p_{\mathrm{II}}} + \frac{\sum_1^n {}^{\mathrm{I}}I_i - \sum_1^n {}^{\mathrm{II}}I_i}{n} + \frac{\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Hydr}} - \Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Hydr}}}{n\mathfrak{F}} - \frac{\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Dil}} - \Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Dil}}}{n\mathfrak{F}}$$

Elément	$RT \ln p$ kcal/mole	$-RT \ln p_{\mathrm{I}}$ $+RT \ln p_{\mathrm{II}}$ kcal/mole	0,04337 × col. 2 volts	$+I_K$ volts	$-I_{\mathrm{Me}}$ volts	$\Delta F^{\mathrm{K}^+}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$-\Delta F^{\mathrm{Me}^+}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$\Delta F^{\mathrm{K}^+}_{\mathrm{Hydr}} - \Delta F^{\mathrm{Me}^+}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	0,04337 × col. 8 volts	$\Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Dil}}$ cal/mole	$\Delta F^{\mathrm{KCl}}_{\mathrm{Dil}} - \Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Dil}}$ cal/mole	− 0,04337 × × col. 11 volts	$E^0_{\mathrm{K,K^+}} - E^0_{\mathrm{Me,Me^+}}$ volts		Δ(mV) *calc.*-exp.
													Σ alg. 3,4,5,9,12 I. G. Murgulescu, E. Constantinescu	exp.	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Li	−22,1166	−15,8169	−0,686	+4,34	−5,40	−81,57	+123	+41,43	+1,797	−334	+360	−0,016	+0,035	+0,085	−50
Na	−10,3021	− 4,0024	−0,174	+4,34	−5,14	−81,57	+ 98,14	+16,57	+0,719	+ 23	+3	−0,0001	−0,255	−0,212	−43
K	− 6,2997	—	—	+4,34	—	−81,57	—	—	—	+ 26	—	—	—	—	—
Rb	− 4,1359	+ 2,1638	+0,094	+4,34	−4,17	−81,57	+ 74,86	− 6,71	−0,291	0	+26	−0,001	−0,028	0	−28
Cs	− 4,1904	+ 2,1093	+0,091	+4,34	−3,89	−81,57	+ 68,4	−13,17	−0,571	+330	−304	+0,013	−0,017	−0,002	−15
Ag	−49,7096	−43,4099	−1,883	+4,34	−7,54	−81,57	+112,5	+30,98	+1,341	—	—	—	−3,742	−3,724	−18
Tl	−29,0100	−22,7103	−0,985	+4,34	−6,12	−81,57	+ 86,00	+ 4,43	+0,192	—	—	—	−2,573	−2,589	+16

B

Elément	$RT \ln p$	$-RT \ln p_{\mathrm{I}}$ $+RT \ln p_{\mathrm{II}}$	0,04337 × col. 2	$+I_K$	$-I_{\mathrm{Me}}$	$\Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$\Delta F^{\mathrm{KCl}}_{\mathrm{Hydr}} - \Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	0,04337 × col. 7 volts	$\Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Dil}}$	$\Delta F^{\mathrm{KCl}}_{\mathrm{Dil}} - \Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Dil}}$	− 0,04337 × × col. 10	$E^0_{\mathrm{K,K^+}} - E^0_{\mathrm{Me,Me^{++}}}$		Δ (m V) (*calc.*-exp.)
												Σ alg. 3,4,5,9,12 I.G. Murgulescu, E. Constantinescu	exp.	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Li	−22,1166	−15,8169	−0,686	+4,34	−5,40	−196	+42	+1,882	−334	+360	−0,016	+0,060	+0,085	−25
Na	−10,3021	− 4,0024	−0,174	+4,34	−5,14	−171	+17	+0,737	+23	+3	−0,0001	−0,237	−0,212	−25
K	− 6,2997	—	—	+4,34	—	−154	—	—	+26	—	—	—	—	—
Rb	− 4,1359	+ 2,1638	+0,094	+4,34	−4,17	−148	− 6	−0,260	−0	+26	−0,001	+0,003	0	+3
Cs	− 4,1904	+ 2,1093	+0,091	+4,34	−3,89	−141	−13	−0,564	+330	−304	+0,013	−0,010	−0,002	−8

Tableau 5

$$E^0_{\mathrm{I}} - E^0_{\mathrm{II}} = -\frac{RT}{n\mathcal{F}}\ln\frac{p_{\mathrm{I}}}{p_{\mathrm{II}}} + \frac{\sum_1^n {}^{\mathrm{I}}I_i - \sum_1^n {}^{\mathrm{II}}I_i}{n} + \frac{\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Hydr}} - \Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Hydr}}}{n\mathcal{F}} - \frac{\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Dil}} - \Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Dil}}}{n\mathcal{F}}$$

A

Elément	$RT \ln p$ kcal/mole	$-RT \ln p_{\mathrm{I}} + RT \ln p_{\mathrm{II}}$ kcal/mole	0,04337 × col. 2 volts	$+I_{\mathrm{Rb}}$ volts	$-I_{\mathrm{Me}}$ volts	$\Delta F^{\mathrm{Rb}^+}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$-\Delta F^{\mathrm{Me}^+}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$\Delta F^{\mathrm{Rb}^+}_{\mathrm{Hydr}} - \Delta F^{\mathrm{Me}^+}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	0,04337 × col. 8 volts	$\Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Dil}}$ cal/mole	$\Delta F^{\mathrm{RbCl}}_{\mathrm{Dil}} - \Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Dil}}$ cal/mole	−0,04337 × col. 11 volts	$E^0_{\mathrm{Rb,Rb}^+} - E^0_{\mathrm{Me,Me}^+}$ (volts)		Δ (mV) *calc.*-exp.
													Σ alg. 3.4.5.9.12 I. G. Murgulescu, E. Constantinescu	exp.	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Li	−22,1166	−17,9807	−0,780	+4,17	−5,40	−74,86	+123	+48,14	+2,088	−334	+334	−0,014	+0,064	+0,085	−21
Na	−10,3021	− 6,1662	−0,267	+4,17	−5,14	−74,86	+ 98,14	+23,28	+1,010	+ 23	− 23	+0,001	−0,226	−0,212	−14
K	− 6,2997	− 2,1638	−0,094	+4,17	−4,34	−74,86	+ 81,57	+ 6,71	+0,291	+ 26	− 26	+0,001	+0,028	0	+28
Rb	− 4,1359	—	—	+4,17	—	−74,86	—	—	—	0	—	—	—	—	—
Cs	− 4,1904	− 0,0545	−0,002	+4,17	−3,89	−74,86	+ 68,4	− 6,46	−0,280	+330	−330	+0,014	+0,012	−0,002	+14
Ag	−49,7096	−45,5737	−1,977	+4,17	−7,54	−74,86	+112,5	+37,64	+1,632	—	—	—	−3,715	−3,724	+ 9
Tl	−29,0100	−24,8741	−1,079	+4,17	−6,12	−74,86	+ 86,00	+11,14	+0,483	—	—	—	−2,546	−2,589	+43

B

Elément	$RT \ln p$	$-RT \ln p_{\mathrm{I}} + RT \ln p_{\mathrm{II}}$	0,04337 × col. 2	$+I_{\mathrm{Rb}}$	$-I_{\mathrm{Me}}$	$\Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$\Delta F^{\mathrm{RbCl}}_{\mathrm{Hydr}} - \Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	0,04337 × col. 7 volts	$\Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{D.l}}$	$\Delta F^{\mathrm{RbCl}}_{\mathrm{Dil}} - \Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Dil}}$	− 0,04337 × col. 10	$E^0_{\mathrm{Rb,Rb}^+} - E^0_{\mathrm{Me,Me}^+}$		Δ(mV)*calc.*-exp.
												Σ alg. 3.4.5.9.12 I.G. Murgulescu, E. Constantinescu.	exp.	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Li	−22,1166	−17,9807	−0,780	+4,17	−5,40	−196	+48	+2,082	−334	+334	−0,014	+0,058	+0,085	−27
Na	−10,3021	− 6,1662	−0,267	+4,17	−5,14	−171	+23	+0,998	+ 23	−23	+0,001	−0,238	−0,212	−26
K	− 6,2997	− 2,1638	−0,094	+4,17	−4,34	−154	+ 6	+0,260	+ 26	−26	+0,001	−0,003	0	− 3
Rb	− 4,1359	—	—	+4,17	—	−148	—	—	0	—	—	—	—	—
Cs	− 4,1904	−0,0545	−0,002	+4,17	−3,89	−141	− 7	−0,303	+330	−330	+0,014	−0,011	−0,002	− 9

Tableau 6

$$E^0_{\mathrm{I}} - E^0_{\mathrm{II}} = -\frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{p_{\mathrm{I}}}{p_{\mathrm{II}}} + \frac{\sum_1^n {}^{\mathrm{I}}I_i - \sum_1^n {}^{\mathrm{II}}I_i}{n} + \frac{\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Hydr}} - \Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Hydr}}}{n\mathcal{F}} - \frac{\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Dil}} - \Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Dil}}}{n\mathcal{F}}$$

A

Elément	$RT \ln p$ kcal/mole	$-RT \ln p_{\mathrm{I}} + RT \ln p_{\mathrm{II}}$ kcal/mole	0,04337 × col.2 volts	$+I_{\mathrm{Cs}}$ volts	$-I_{\mathrm{Me}}$ volts	$\Delta F^{\mathrm{Cs}^+}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$-\Delta F^{\mathrm{Me}^+}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$\Delta F^{\mathrm{Cs}^+}_{\mathrm{Hydr}} - \Delta F^{\mathrm{Me}^+}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	0,04337 × col. 8 volts	$\Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Dil}}$ cal/mole	$\Delta F^{\mathrm{CsCl}}_{\mathrm{Dil}} - \Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Dil}}$ cal/mole	−0,04337 × × col.11 volts	$E^0_{\mathrm{Cs,\,Cs^+}} - E^0_{\mathrm{Me,\,Me^+}}$ (volts)		Δ(mV) *calc.*-exp.
													∑ alg. 3.4.5.9.12 I. G. Murgulescu, E. Constantinescu	exp.	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Li	−22,1166	−17,9262	−0,777	+3,89	−5,40	−68,4	+123	+54,6	+2,368	−334	+664	−0,029	+0,052	+0,087	−35
Na	−10,3021	− 6,1117	−0,265	+3,89	−5,14	−68,4	+ 98,14	+29,74	+1,290	+ 23	+307	−0,013	−0,238	−0,210	−28
K	− 6,2997	− 2,1093	−0,091	+3,89	−4,34	−68,4	+ 81,57	+13,17	+0,571	+ 26	+304	−0,013	+0,017	+0,002	+15
Rb	− 4,1359	+ 0,0545	+0,002	+3,89	−4,17	−68,4	+ 74,86	+ 6,86	+0,298	0	+330	−0,014	+0,006	+0,002	+ 4
Cs	− 4,1904	—	—	+3,89	—	−68,4	—	—	—	+330	—	—	—	—	—
Ag	−49,7096	−45,5192	−1,974	+3,89	−7,54	−68,4	+112,5	+44,1	+1,913	—	—	—	−3,711	−3,722	+11

B

Elément	$RT \ln p$	$-RT \ln p_{\mathrm{I}} + RT \ln p_{\mathrm{II}}$	0,04337 × col. 2	$+I_{\mathrm{Cs}}$	$-I_{\mathrm{Me}}$	$\Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$\Delta F^{\mathrm{CsCl}}_{\mathrm{Hydr}} - \Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	0,04337 × col. 7 volts	$\Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Dil}}$	$\Delta F^{\mathrm{CsCl}}_{\mathrm{Dil}} - \Delta F^{\mathrm{MeCl}}_{\mathrm{Dil}}$	−0,04337 × × col. 10	$E^0_{\mathrm{Cs,\,Cs^+}} - E^0_{\mathrm{Me,\,Me^+}}$		Δ(mV) *calc.*-exp.
												∑ alg. 3.4.5.9.12 I. G. Murgulescu, E. Constantinescu	exp.	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Li	−22,1166	−17,9262	−0,777	+3,89	−5,40	−196	+55	+2,385	−334	+664	−0,029	+0,069	+0,087	−18
Na	−10,3021	− 6,1117	−0,265	+3,89	−5,14	−171	+30	+1,301	+ 23	+307	−0,013	−0,227	−0,210	−17
K	− 6,2997	− 2,1093	−0,091	+3,89	−4,34	−154	+13	+0,564	+ 26	+304	−0,013	+0,010	+0,002	+ 8
Rb	− 4,1359	+ 0,0545	+0,002	+3,89	−4,17	−148	+ 7	+0,304	− 0	+330	−0,014	+0,012	+0,002	+10
Cs	− 4,1904	—	—	+3,89	—	−141	—	—	+330	—	—	—	—	—

Tableau 7

$$E^0_{\mathrm{I}} - E^0_{\mathrm{II}} = -\frac{RT}{2\mathscr{F}} \ln \frac{p_{\mathrm{I}}}{p_{\mathrm{II}}} + \frac{1}{2}\left(\sum_1^n {}^{\mathrm{I}}I_i - \sum_1^n {}^{\mathrm{II}}I_i\right) + \frac{1}{2\mathscr{F}}\left(\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Hydr}} - \Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Hydr}}\right) - \frac{1}{2\mathscr{F}}\left(\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Dil}} - \Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Dil}}\right)$$

$\mathrm{Me_I} = \mathrm{Ca}$

Elément	$RT \ln p$ kcal/mole	$-RT \ln p_{\mathrm{I}}$ $+RT \ln p_{\mathrm{II}}$ kcal/mole	0,021685 × col. 2 volts	I_{I} volts	I_{II} volts	$I_{\mathrm{I}} - I_{\mathrm{II}}$ volts	$+\frac{1}{2}(I_{\mathrm{I}} - I_{\mathrm{II}})$ volts	$\Delta F^{\mathrm{Ca}^{++}}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$\Delta F^{\mathrm{Me}^{++}}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	$\Delta F^{\mathrm{Ca}^{++}}_{\mathrm{Hydr}} - \Delta F^{\mathrm{Me}^{++}}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole	0,021685 × col. 10 volts	$E^0_{\mathrm{Ca,Ca^{++}}} - E^0_{\mathrm{Me,Me^{++}}}$ (volts) Σalg. 3,7,11, calc. I. G. Murgulescu, E Constantinescu	$E^0_{\mathrm{Ca,Ca^{++}}} - E^0_{\mathrm{Me,Me^{++}}}$ (volts) exp.	Δ (mV) *calc.*-exp.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Cu	−64,322	−33,027	−0,716	18,01	27,89	−9,88	−4,94	−393,1	−505	+111,9	+2,427	−3,229	−3,210	−19
Be	−61,354	−30,059	−0,651	18,01	27,52	−9,51	−4,755	−393,1	−588,12	+195,02	+4,229	−1,177	−1,170	− 7
Mg	−18,835	+12,460	+0,270	18,01	22,56	−4,55	−2,275	−393,1	−462,5	+ 69,4	+1,505	−0,500	−0,500	0
Ca	−31,295	—	—	18,01	—	—	—	−393,1	—	—	—	—	—	—
Sr	−21,201	+10,094	+0,219	18,01	16,69	+1,32	+0,66	−393,1	−353,14	− 39,96	−0,867	+0,012	+0,020	− 8
Ba	−32,883	− 1,588	−0,034	18,01	15,21	+2,80	+1,40	−393,1	−334	− 59,1	−1,282	+0,084	+0,050	+34
Zn	−14,8058	+16,4892	+0,358	18,01	27,24	−9,23	−4,615	−393,1	−491	+ 97,9	+2,123	−2,134	−2,107	−27
Cd	−10,4240	+20,871	+0,453	18,01	25,89	−7,88	−3,94	−393,1	−439	+ 45,9	+0,995	−2,492	−2,468	−24
Fe	−76,541	−45,246	−0,981	18,01	24,33	−6,32	−3,16	−393,1	−470,48	+ 77,38	+1,678	−2,463	−2,430	−33
Co	−67,553	−36,258	−0,786	18,01	25,24	−7,23	−3,615	−393,1	−478,6	+ 85,5	+1,854	−2,547	−2,587	+40
Ni	−66,654	−35,359	−0,767	18,01	25,23	−7,82	−3,91	−393,1	−489,3	+ 96,2	+2,086	−2,591	−2,634	+43

Tableau 8

$$E_{\rm I}^0 - E_{\rm II}^0 = -\frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{p_{\rm I}}{p_{\rm II}} + \frac{1}{2}\left(\sum_1^n {}^{\rm I}I_i - \sum_1^n {}^{\rm II}I_i\right) + \frac{1}{2\mathcal{F}}(\Delta F_{\rm Hydr}^{\rm I} - \Delta F_{\rm Hydr}^{\rm II}) - \frac{1}{2\mathcal{F}}(\Delta F_{\rm Dil}^{\rm I} - \Delta F_{\rm Dil}^{\rm II})$$

$Me_{\rm I} = Mg$

Elément	$RT \ln p$ kcal/mole	$-RT \ln p_{\rm I}$ $+ RT \ln p_{\rm II}$ kcal/mole	$0{,}021685 \times$ col.2 volts	$I_{\rm I}$ volts	$I_{\rm II}$ volts	$I_{\rm I}' - I_{\rm II}$ volts	$+\frac{1}{2}(I_{\rm I} - I_{\rm II})$ volts	$\Delta F_{\rm Hydr}^{\rm Mg^{++}}$ kcal/mole	$\Delta F_{\rm Hydr}^{\rm Me^{++}}$ kcal/mole	$\Delta F_{\rm Hydr}^{\rm Mg^{++}}$ $- \Delta F_{\rm Hydr}^{\rm Me^{++}}$ kcal/mole	$0{,}021685 \times$ $\times$ col. 10 volts	$E^0_{\rm Mg.Mg^{++}} - E^0_{\rm Me.Me^{++}}$ (volts)		Δ (mV) *calc.*- exp.
												$\sum$alg.3,7,11,calc. I. G. Murgulescu, E. Constantinescu	exp.	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Cu	−64,322	−45,487	−0,986	22,56	27,89	−5,33	−2,665	−462,5	−505	+ 42,5	+0,922	−2,729	−2,710	−19
Be	−61,354	−42,519	−0,922	22,56	27,52	−4,96	−2,48	−462,5	−588,12	+125,62	+2,724	−0,678	−0,670	−8
Mg	−18,835	—	—	22,56	—	—	—	−462,5	—	—	—	—	—	—
Ca	−31,295	−12,460	−0,270	22,56	18,01	+4,55	+2,275	−462,5	−393,1	− 69,4	−1,505	+0,500	+0,500	0
Sr	−21,201	− 2,366	−0,051	22,56	16,69	+5,87	+2,935	−462,5	−353,14	−109,36	−2,371	+0,513	+0,520	−7
Ba	−32,883	−14,048	−0,305	22,56	15,21	+7,35	+3,675	−462,5	−334	−128,5	−2,787	−0,583	+0,550	+33
Zn	−14,8058	+ 4,0292	+0,087	22,56	27,24	−4,68	−2,34	−462,5	−491	+ 28,5	+0,618	−1,635	−1,607	−28
Cd	−10,4240	+ 8,411	+0,182	22,56	25,89	−3,33	−1,665	−462,5	−439	− 23,5	−0,510	−1,993	−1,968	−25
Fe	−76,541	−57,706	−1,251	22,56	24,33	−1,77	−0,885	−462,5	−470,48	+ 7,98	+0,173	−1,963	−1,930	−33
Co	−67,553	−48,718	−1,056	22,56	25,24	−2,68	−1,34	−462,5	−478,6	+ 16,1	+0,349	−2,047	−2,087	+40
Ni	−66,654	−47,819	−1,037	22,56	25,83	−3,27	−1,635	−462,5	−489,3	+ 26,8	+0,581	−2,091	−2,134	+43

Tableau 9

$$E^0_{\mathrm{I}} - E^0_{\mathrm{II}} = -\frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{p_{\mathrm{I}}}{p_{\mathrm{II}}} + \frac{1}{2}\left(\sum_1^n {}^{\mathrm{I}}I_i - \sum_1^n {}^{\mathrm{II}}I_i\right) + \frac{1}{2\mathcal{F}}\left(\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Hydr}} - \Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Hydr}}\right) - \frac{1}{2\mathcal{F}}\left(\Delta F^{\mathrm{I}}_{\mathrm{Dil}} - \Delta F^{\mathrm{II}}_{\mathrm{Dil}}\right)$$

$\mathrm{Me_I} = \mathrm{Cu}$

Elément	$RT \ln p$ kcal/mole 1	$-RT \ln p_{\mathrm{I}} + RT \ln p_{\mathrm{II}}$ kcal/mole 2	0,021685 × × col. 2 volts 3	I_{I} volts 4	I_{II} volts 5	$I_{\mathrm{I}} - I_{\mathrm{II}}$ volts 6	$+\frac{1}{2}(I_{\mathrm{I}} - I_{\mathrm{II}})$ volts 7	$\Delta F^{\mathrm{Cu}^{++}}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole 8	$\Delta F^{\mathrm{Me}^{++}}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole 9	$\Delta F^{\mathrm{Cu}^{++}}_{\mathrm{Hydr}} - \Delta F^{\mathrm{Me}^{++}}_{\mathrm{Hydr}}$ kcal/mole 10	0,021685 × × col. 10 volts 11	$E^0_{\mathrm{Cu,\ Cu^{++}}} - E^0_{\mathrm{Me,\ Me^{++}}}$ (volts) Σ alg. 3,7,11 calc. I. G. Murgulescu, E. Constantinescu 12	exp. 13	Δ(mV) *calc.*-exp. 14
Cu	−64,322	—	—	27,89	—	—	—	−505	—	—	—	—	—	—
Be	−61,354	+ 2,968	+0,064	27,89	27,52	0,37	+0,185	−505	−588,12	+83,12	+1,802	+2,051	+2,040	+11
Mg	−18,835	+45,487	+0,986	27,89	22,56	5,33	+2,665	−505	−462,5	− 42,5	−0,922	+2,729	+2,710	+19
Ca	−31,295	+33,027	+0,716	27,89	18,01	9,88	+4,94	−505	−393,1	−111,9	−2,427	+3,229	+3,210	+19
Sr	−21,201	+43,121	+0,935	27,89	16,69	11,20	+5,60	−505	−353,14	−151,86	−3,293	+3,242	+3,230	+12
Ba	−32,883	+31,439	+0,682	27,89	15,21	12,68	+6,34	−505	−334	−171	−3,708	+3,314	+3,260	+54
Zn	−14,8058	+49,5162	+1,074	27,89	27,24	0,65	+0,325	−505	−491	−14	−0,303	+1,096	+1,103	− 7
Cd	−10,4240	+53,898	+1,169	27,89	25,89	2,00	+1,00	−505	−439	− 66	−1,431	+0,738	+0,742	− 4
Fe	−76,541	−12,219	−0,265	27,89	24,33	3,56	+1,78	−505	−470,48	−34,52	−0,749	+0,766	+0,780	−14
Co	−67,553	− 3,231	−0,070	27,89	25,24	2,65	+1,325	−505	−478,6	− 26,4	−0,572	+0,683	+0,623	+60
Ni	−66,654	− 2,332	−0,051	27,89	25,83	2,06	+1,03	−505	−489,3	− 15,7	−0,340	+0,639	+0,576	+63

Tableau 10

Correction de dilution

$MeCl_2$	$\Delta H^{MeCl_2}_{Dil}$ cal/mole	$\Delta H^{CaCl_2}_{Dil} - \Delta H^{MeCl_2}_{Dil}$ cal/mole	$-0{,}021685$ × col. 2 volts	$\Delta H^{MgCl_2}_{Dil} - \Delta H^{MeCl_2}_{Dil}$ cal/mole	$-0{,}021685$ × col. 4 volts
	1	2	3	4	5
$MgCl_2$	−1 270	+330	−0,007	—	—
$CaCl_2$	− 940	—	—	−330	+0,007
$BaCl_2$	− 630	−310	+0,007	−640	+0,014
$NiCl_2$	−1 220	+280	−0,006	− 50	−0,001

2. PROCESSUS ÉLECTROCHIMIQUES DE LA FORME

$$\mathrm{Me}\,(s) + \frac{n}{2} X_2(g) \rightleftarrows \mathrm{Me}^{(+)n}_{(\mathrm{aqua})} + nX^-_{(\mathrm{aqua})}$$

Le schéma de calcul correspond à la différence des potentiels normaux d'électrode : $E^0_{\mathrm{Me},\ \mathrm{Me}^{(+)n}} - E^0_{X,\ X^-}$

$$\begin{tikzcd}
 & & & nX^-_{\mathrm{aqua}} \arrow[dr] & \\
\mathrm{Me(s)} \arrow[r] \arrow[d, leftrightarrow, dotted] & \mathrm{Me(g)} \arrow[d] & nX^-_{(g)} \arrow[ur] & & nX^-_{(\mathrm{aqua})}\ a_{X^-}=1 \arrow[d, leftrightarrow, dotted] \\
\mathrm{Me}^{(+)n}_{\mathrm{aqua}},\ a_{\mathrm{Me}^{(+)n}}=1 & \mathrm{Me}^{(+)x}_{(g)} + ne + nX(g) \arrow[dl] \arrow[ur] & & & \frac{n}{2} X_2 \arrow[lll] \\
\mathrm{Me}^{(+)n}_{\mathrm{aqua}} \arrow[u] & & & &
\end{tikzcd}$$

1. $\mathrm{Me(s)} \rightarrow \mathrm{Me\ (g)}$ $\qquad \Delta F_1 = -RT \ln \frac{a_{\mathrm{Me\,(g)}}}{a_{\mathrm{Me\,(s)}}}$

2. $\mathrm{Me(g)} \rightarrow \mathrm{Me}^{(+)n}_{(g)} + ne$ $\qquad \Delta F_2 = \mathfrak{F}(I_1 + I_2 + \cdots + I_n) = \mathfrak{F} \sum_1^n I$

3. $\mathrm{Me}^{(+)n}_{(g)} \rightarrow \mathrm{Me}^{(+)n}_{\mathrm{aqua}}$ $\qquad \Delta F_3 = \Delta F^{\mathrm{Me}^{(+)n}}_{\mathrm{Hydr}}$

4. $\mathrm{Me}^{(+)n}_{\mathrm{aqua}} \rightarrow \mathrm{Me}^{(+)n}_{\mathrm{aqua}},\ a_{\mathrm{Me}^{(+)n}} = 1$ $\qquad \Delta F_4 = -\Delta F^{\mathrm{Me}^{(+)n}}_{\mathrm{Dil}}$

5. $\frac{n}{2} X_2 \rightarrow nX_{(g)}$ $\qquad \Delta F_5 = \frac{n}{2} D_{X_2}$

6. $nX_{(g)} + ne \rightarrow nX^-_{(g)}$ $\qquad \Delta F_6 = -n\mathfrak{F} A^{X^-}_e$

7. $nX^-_{(g)} \rightarrow nX^-_{\mathrm{aqua}}$ $\qquad \Delta F_7 = n\,\Delta F^{X^-}_{\mathrm{Hydr}}$

8. $nX^-_{\mathrm{aqua}} \rightarrow nX^-_{\mathrm{aqua}},\ a_{X^-} = 1$ $\qquad \Delta F_8 = -n\,\Delta F^{X^-}_{\mathrm{Dil}}$

$$\mathrm{Me(s)} + \frac{n}{2} X_{2(g)} \rightleftarrows \mathrm{Me}^{(+)n}_{\mathrm{aqua}},\ a_{\mathrm{Me}^{(+)n}} = 1 + nX^-_{\mathrm{aqua}},\ a_{X^-} = 1$$

L'expression de l'énergie libre standard de la réaction totale qui résulte de l'addition des processus susmentionnés est :

$$\Delta F^0 = -RT \ln \frac{a_{\mathrm{Me\,(g)}}}{a_{\mathrm{Me\,(s)}}} + \frac{n}{2} D_{X_2} + \mathfrak{F}\left(\sum_1^n I_i - nA_e^{X^-}\right) + \left(\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}} + n\,\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{X^-}\right) - \left(\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}} + n\,\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{X^-}\right) \tag{7}$$

Si l'on pose : $a_{\mathrm{Me(s)}} = 1$; $a_{\mathrm{Me(g)}} = p_{\mathrm{Me(g)}}$; $D^0_{X_2}$ la chaleur de dissociation de X_2 à 0°K et en remplaçant $RT \ln p$ et D_{X_2} par les expressions déduites des relations thermodynamiques fondamentales (comme on l'a montré dans une note précédente), on obtient l'équation suivante :

$$\Delta F^0 = \left(\lambda^0 + \frac{n}{2} D^0_{X_2}\right) + T\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{T^2}\int_0^T\left[\frac{n}{2} Cp_{X_2(\mathrm{g})} + Cp_{\mathrm{Me(s)}}\right]\mathrm{d}T - \frac{5}{2}(n+1)RT\ln T + \mathfrak{F}\left(\sum_1^n I_i - nA_e^{X^-}\right) + \left(\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}} + n\,\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{X^-}\right) - RT\left[i_{\mathrm{Me(g)}} + n\left(i_{X^-} \frac{i_{X_2}}{2}\right)\right] - \left(\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}} + n\,\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{X^-}\right) \tag{8}$$

d'où, d'après la convention européenne il s'ensuit que :

$$E^0_{\mathrm{Me,\,Me}^{(+)n}} - E^0_{X,\,X^-} = \frac{\lambda^0 + \frac{n}{2} D^0_{X_2}}{n\mathfrak{F}} + \frac{RT}{n\mathfrak{F}}\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T\left[\frac{n}{2} Cp_{X_2(\mathrm{g})} + Cp_{\mathrm{Me(s)}}\right]\mathrm{d}T + \frac{\sum_1^n I_i - nA_e^{X^-}}{n} + \frac{\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}} + n\,\Delta F_{\mathrm{Hydr}}^{X^-}}{n\mathfrak{F}} - \frac{RT}{n\mathfrak{F}}\left[i_{\mathrm{Me(g)}} + n\left(i_X - \frac{i_{X_2}}{2}\right)\right] - \frac{5RT}{2n\mathfrak{F}}(n+1)\ln T - \frac{\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{\mathrm{Me}^{(+)n}} + n\Delta F_{\mathrm{Dil}}^{X^-}}{n\mathfrak{F}} \tag{9}$$

Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau 11.

Les données concernant les chaleurs de dilution sont inscrites dans le tableau 12.

Les chaleurs de dilution pour les chlorures et les bromures ont été calculées en connaissant le contenu calorique molaire apparent relatif Φ_{L}

$$\Phi_{\mathrm{L}} = -\Delta\mathrm{H}_{\mathrm{Dil}}$$

et pour les iodures, à l'aide des chaleurs de formation standard des éléments d'après la relation :

$$\Delta\mathrm{H}_{\mathrm{D.l}}^{\mathrm{Me\,I}} = \Delta\mathrm{H}'^{f0}_{\mathrm{Me\,I\,(\infty\,H_2O)}} - \Delta\mathrm{H}'^{f0}_{\mathrm{Me\,I\,(55,51\ H_2O)}} \tag{10}$$

La concordance avec les données expérimentales est plus que satisfaisante.

Toutes les grandeurs qui figurent dans les équations données, de même que les indications bibliographiques, ont été discutées dans les notes précédentes[1, 2].

Tableau 11

$$E^0_{\mathrm{Me},\,\mathrm{Me}^{(+)n}} - E^0_{X,\,X^-} = \frac{\lambda^0_{\mathrm{Me}} + 1/2\, D^0_{X_2}}{\mathfrak{F}} + \frac{RT}{\mathfrak{F}}\left[\int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2}\int_0^T \left(\frac{1}{2}\, Cp_{X_{2(g)}} + Cp_{\mathrm{Me(s)}}\right)\mathrm{d}T\right] +$$

$$+ \sum^n I_i - A_e^{X^-} + \frac{\Delta F^{\mathrm{Me}^{(+)n}}_{\mathrm{Hydr}} + \Delta F^{X^-}_{\mathrm{Hydr}}}{\mathfrak{F}} - \frac{RT}{\mathfrak{F}}\cdot 5 \ln T - \frac{RT}{\mathfrak{F}}\left(i_{\mathrm{Me(g)}} + i_{X^-} \frac{i_{X_2}}{2}\right) - \frac{\Delta F^{\mathrm{Me}^+}_{\mathrm{Dil}} + \Delta F^{X^-}_{\mathrm{Dil}}}{\mathfrak{F}}$$

$E^0_{\mathrm{Me},\,\mathrm{Me}^{(+)n}} - E^0_{X,\,X^-}$	Calculé d'après l'éq. *9.* volts	Calculé à l'aide des données exp. volts	Δ(mV) *calc.* éq. - exp.
$E^0_{\mathrm{Li,\,Li^+}} - E^0_{\mathrm{Cl,\,Cl^-}}$	−4,340	−4,368	+28
$E^0_{\mathrm{Li,\,Li^+}} - E^0_{\mathrm{Br,\,Br^-}}$	−4,104	−4,076	−28
$E^0_{\mathrm{Li,\,Li^+}} - E^0_{\mathrm{I,\,I^-}}$	−3,538	−3,546	+ 8
$E^0_{\mathrm{Na,\,Na^+}} - E^0_{\mathrm{Cl,\,Cl^-}}$	−4,025	−4,072	+47
$E^0_{\mathrm{Na,\,Na^+}} - E^0_{\mathrm{Br,Br^-}}$	−3,786	−3,779	− 7
$E^0_{\mathrm{Na,\,Na^+}} - E^0_{\mathrm{I,\,I^-}}$	−3,237	−3,249	+12
$E^0_{\mathrm{K,\,K^+}} - E^0_{\mathrm{Cl,\,Cl^-}}$	−4,281	−4,283	+ 2
$E^0_{\mathrm{K,\,K^+}} - E^0_{\mathrm{Br,\,Br^-}}$	−4,044	−3,991	−53
$E^0_{\mathrm{K,\,K^+}} - E^0_{\mathrm{I,\,I^-}}$	−3,501	−3,461	−40

Tableau 12

Chaleurs de dilution

cal/mole

Sels	$\Delta H^{\mathrm{Li}X}_{\mathrm{Dil}}$	Sels	$\Delta H^{\mathrm{Na}X}_{\mathrm{Dil}}$	Sels	$\Delta H^{KX}_{\mathrm{Dil}}$
LiCl	−334	NaCl	+23	KCl	+ 26
LiBr	−322	NaBr	+37	KBr	+104
LiI	−139	NaI	+47	KI	+200

Tableau 13

Chaleurs de formation *

kcal/mole

Sels	$\Delta H^{f^0} (\infty H_2O)$	$\Delta H^{f^0} (50 H_2O)$	$\Delta H^{f^0} (100\, H_2O)$
LiI	−79,92	—	−79,781
NaI	−70,65	−70,708	−70,598
KI	−73,41	−73,625	−73,471

* Selected values of Chemical Thermodynamic. Properties Tables (N.B.S.), circular 500, Ire Part 1961.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 355 – 359 (1967)

SPECTRAL STUDY OF SOME METAL-KETYLS

V. E. SAHINI, LILIANA CIUREA and ELENA VOLANSCHI

University of Bucharest, Laboratory of Physical Chemistry,
Bd. Republicii 13

Received December 6, 1966

Electronic and ESR spectra of metal-ketyls from anthrone, 2,6-dimethylpyrone and xanthone are presented and the influence of both reduction agent and solvent are discussed.

Recently the metal-ketyls formed the object of numerous papers. [1–3] The present work continues our former study of the spectral properties of some metal-ketyls [4] and contains the results concerning the spectra of the metal-ketyls obtained from three ketones : anthrone, xanthone and 2,6-dimethylpyrone. Their radicalic character has been proved by ESR spectra.

Since the ketyls obtained by chemical reduction are ion-pairs, electrochemical reduction was also used, and the absorption frequencies of the free anions were compared to those of the ion-pairs in solution.

EXPERIMENTAL

The ketyls were prepared by the action of the alkali metals (Li, Na, K) on the pure ketones. The solvents used were tetrahydrofuran (THF), 1,2-dimethoxyethane (DME) and dimethylformamide (DMF), purified by refluxing and fractional distillation from Na or P_2O_5. Throughout the solution an inert atmosphere was provided by a current of N_2 free of O_2, CO_2 and H_2O.

The electrochemical preparation of the anions occurred by reduction at controlled potential in an electrolytic cell with a mercury pool cathode and a Pt anode. A saturated calomel electrode was used as reference electrode. The electrolytic cell consists of two compartments, the anodic being separated from the cathodic one by a fritted glass disk in order to prevent the diffusion to the anode of the reduction products obtained on the surface of the cathode. A current of pure inert gas was bubbled through both compartments, stirring the solution and maintaining the necessary inert atmosphere. Dimethylformamide was used as solvent and tetrabutylammonium iodide as supporting electrolyte.

---

[1] H. V. Carter and B. J. Clelland, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 455 (1960).
[2] D. G. Powell and F. Wachurst, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 953 (1962).
[3] P. B. Ayscough and R. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 5412.
[4] L. Ciurea, V. Sahini and C. Volanschi, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 12 (1964).

The electrolytic cell and the vessel for the chemical reduction were directly connected both to the optical cuve and the ESR tube.

The spectral study of these metal-ketyls was carried out on solutions of $10^{-4}-10^{-5}$ M/1, their optical spectra in the visible range being recorded with a Beckman DK 2-spectrophotometer and the ESR spectra with a J.E.S.-3B spectrometer.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The intense and well resolved ESR signals obtained from the ketyls of anthrone and xanthone proved their radicalic nature. The absence of such a signal in the ESR spectrum of the reduction product of 2,6-dimethylpyrone indicates that in this case no carbon-trivalent radical was formed, as supposed by Schlenk.[5] We also could not prepare dimethylpyrone anion by electrolytical reduction. Our statements do not disagree with the magnetic susceptibility measurements made by E. Müller [6] on the γ-pyrone derivatives with alkali metals. He established their diamagnetic character and formulated them as pinacolates.

The optical spectra of the alkali-metal products of anthrone and xanthone are characterized by a strong absorption band in the visible range which does not exist in the spectrum of the initial ketone and disappears when the radicals decompose.

The absorption spectra of the potassium derivatives from anthrone, 2,6-dimethylpyrone and xanthone in DMF are given in figure 1.

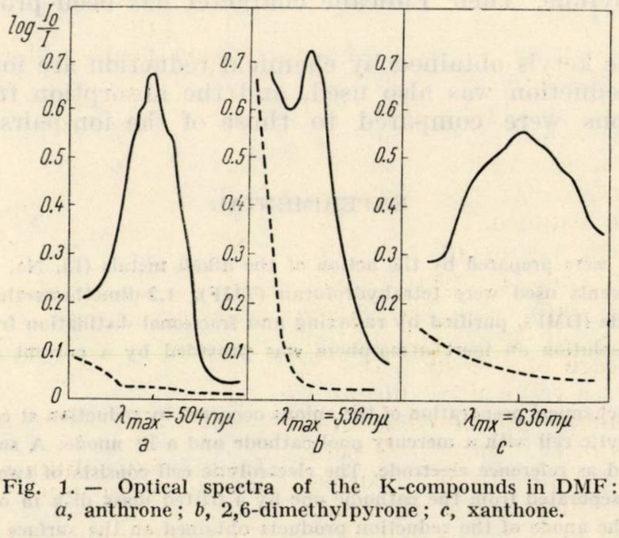


Fig. 1. — Optical spectra of the K-compounds in DMF: *a*, anthrone; *b*, 2,6-dimethylpyrone; *c*, xanthone.

The 536 mμ absorption peak of the 2,6-dimethylpyrone compound may be assigned to the pinacolate mentioned above; the peaks at 504 mμ in the spectra of anthrone and respectively xanthone compound were assigned to the K-ketyl ion-pair.

---

[5] W. Schlenk, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **46**, 2840 (1913).

[6] F. Müller and F. Teschner, *Liebigs Ann. Chem.*, **525**, 1 (1936).

We also observed that the absorption curve of the anthrone-ketyl presents a shoulder which becomes more obvious with the increasing concentrations until it transforms itself into a new peak at 542 mμ. This second peak whose intensity increases with the increasing concentration could be due to some paramagnetic dimers existing in solution in equilibrium with the monomer ion-pairs. Such equilibria have already been mentioned in the literature.[7]

A similar maximum does not exist in the optical spectrum of the anthrone anion radical produced by electrochemical reduction.

The optical spectra of the metal-ketyls in other solvents and with other alkali-metals are quite similar, only the absorption peak is shifted.

Since the absorption band of xanthone is broadened and it is difficult to study the influence of the solvent and alkali-metal, these effects were investigated only on the metal-ketyls produced by anthrone.

Table 1

	Cation	λ_m (mμ)		
		THF	DME	DMF
Anthrone	Li^+	470	479	498
	Na^+	480	484	503
	K^+	484	487	504

The experimental results are presented in table 1. These data evidence that, in a given solvent, the absorption peak is shifted toward the greater wavelengths with the increasing radius of the alkali-ion. Such a shift could be assigned to the decrease of the electrostatic interaction energy, which is proportional to the reciprocal of the interionic distance. In fact a plot of the reciprocal values of the peak wavelengths evidence a linear dependence on cation radii and the extrapolation of $1/\lambda$ for a cation radius $r_c \to \infty$ in the case of the ion-pairs of anthrone leads to a value of 19,700 cm^{-1}. This limit-frequency can be considered as the frequency of the absorption peak in a cationic field equal to zero, corresponding to the free solvated anion-radical. As expected, it agrees well with the frequency value of 19,685 cm^{-1}, obtained for the anion-radical produced by electrolytic reduction.

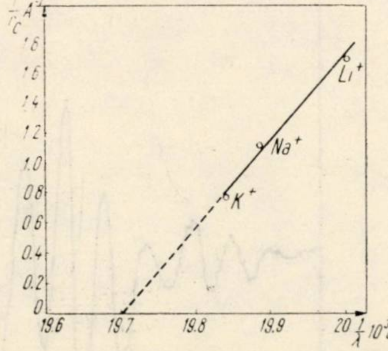


Fig. 2. — Extrapolation curve of $1/\lambda$ *vs.* $1/r_c$ for the anthrone-ketyls in DMF.

It is also apparent from table 1 that for a given metal the absorption peak of the anthrone-ketyl is shifted towards the greater wavelengths in solvents with a greater solvation power.

---

[7] N. Hirota and S. I. Weissman, *Dissertation Abstract*, **26** (4), 1889 (1965); *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2538 (1964).

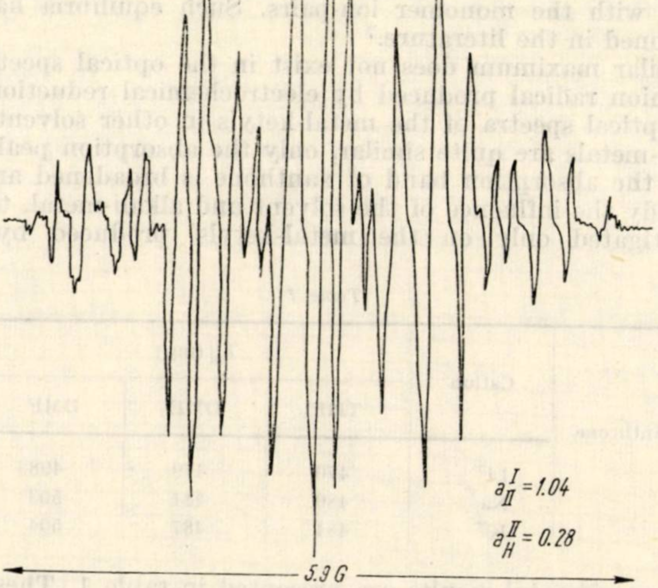


Fig. 3. — ESR spectrum of the K-anthrone ketyl in DMF.

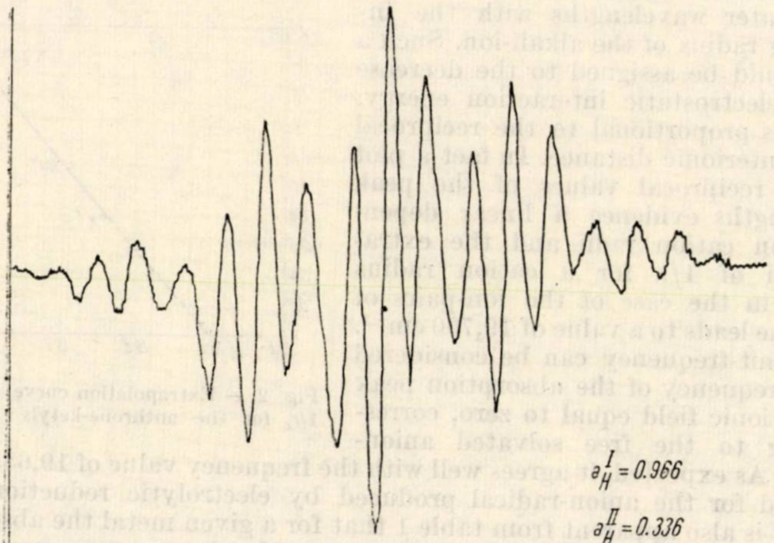


Fig. 4. — ESR spectrum of the anthrone-anion radical obtained by electrochemical reduction.

The greater the solvation power of the solvent, the smaller the influence of the alkali-metal on the frequency of the absorption peak. This influence is still remarkable in the optical spectrum of the anthrone ketyl in DMF, a fact which proves that ion-pairs are formed in this solvent too.

On the contrary, the ESR spectra of the anthrone ketyls with different alkali-metals and of the electrolytically produced anion-radical are quite similar. This seems to indicate that the magnetic influence of the cation on the aromatic anion-radical is not detectable under our experimental conditions.

The ESR spectrum of the anthrone-K-ketyl in DMF has a total width of about 6 Gauss and it is given in figure 3. It has been resolved in 25 lines, namely five groups each composed of 5 lines.

The ESR spectrum of the electrolytically produced anion-radical (fig. 4) is less resolved and is similar to that obtained by Nordio and Giacometti.[8] The ratio of the hyperfine splitting constants is 1 : 3. A hyperfine splitting due to the protons of the methylene group could not be detected.

The ESR spectrum of the xanthone-K-ketyl in DMF is composed of 15 lines with a total width of about 21 Gauss.

The comparison between the ESR spectra of the ketyls of anthrone and xanthone shows a considerable smaller extension of the signal in the case of anthrone (∼ 6G) than for xanthone (∼ 21G).

A small extension of the ESR spectrum was observed in other carbonyl compounds too, and was assigned by Steinberger and Fraenkel[9] to the fact that an appreciable fraction of the spin density is localized on the atoms which do not contribute to the hyperfine splitting, i. e. on the oxygen atom in the carbonyl group or the adjacent carbon atoms.

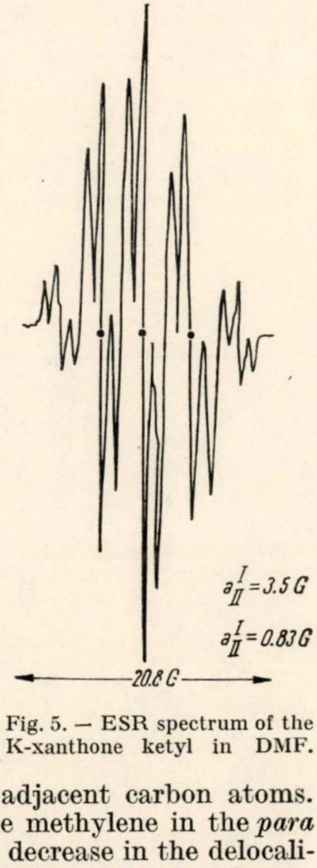


Fig. 5. — ESR spectrum of the K-xanthone ketyl in DMF.

In the case of anthrone, the presence of the methylene in the *para* position to the carbonyl group, contributes to the decrease in the delocalization of the single electron on the whole molecule, while the electronegative oxygen in *para* position in xanthone increases the probability of this delocalization.

---

[8] P. P. Nordio, G. Giacometti and P. Favero, *Ricerca Sci. Rend. Sez.*, A **3** (1), 107 (1963).

[9] N. Steinberger and G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.*, **40**, 723 (1964).

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 361–365 (1967)

ON ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF NITROPHENOLS

V. E. SAHINI, ELENA KEPLINGER and MICHAELA HILLEBRAND

University of Bucharest, Laboratory of Physical Chemistry,
Bd. Republicii 13

Received December 1, 1966

The electronic spectra of nitrophenols are investigated using the molecular orbital method in Hückel's approximation and the assignments of electronic transitions are discussed.

The electronic spectra of nitrophenols were investigated by Doub and Vandenbelt, [1] Dearden and Forbes, [2] Danilova, [3] Smirnov [4] and Tanaka, [5] the experimental results consisting of three absorption bands for *ortho* and *meta* nitrophenols in the range 220–230 m$\mu^{(I)}$, 270–280 m$\mu^{(II)}$ and 300–350 m$\mu^{(III)}$, and of two bands for the *para* isomer, located respectively as the band I and another band at 318 mμ. Dearden and Forbes [2] assumed that in these molecules the electronic transitions $A_{1g}-B_{1u}$, $A_{1g}-B_{2u}$ (usually labelled as B and C transitions) of the benzene were shifted to give the bands (I) and (II) as a result of both mesomeric and steric effects. They explained the first two bands of *ortho* and *meta* nitrophenols by the existence in these compounds of the band B characteristic for phenol and nitrobenzene; the last band is called by Forbes and Dearden, band C. Smirnov [4] introduced the B, C labelling of the absorption bands in accordance with the transitions of π-electrons in benzene, but he considered that the longest wavelength bands are characteristic for the nitrophenols. These bands are correlated to an n–π transition in the quinoid structures.

J. Tanaka [5] gave a quantitative explanation of the positions of the absorption bands using a perturbation method.

In the present paper we attempt to explain the electronic spectra of nitrophenols using the molecular orbital method in Hückel's approximation.

The spectra were obtained with a Unicam SP–500 spectrophotometer for the spectral range 215–900 mμ. The nitrophenols studied were

---

[1] L. Doub and J. M. Vandenbelt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2714 (1947); *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2414 (1949).

[2] J. C. Dearden and W. F. Forbes, *Canad. J. Chem.*, **36**, 1350 (1958); *Canad. J. Chem.*, **37**, 1294 (1959).

[3] V. I. Danilova, *Izvest. V.U.Z.M.Y.O. S.S.S.R.–Fizika*, **1**, 77 (1959).

[4] J. C. Smirnov, *Optika i Spektroskopija*, **11**, 457 (1961).

[5] J. Tanaka and S. Nagakura, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1441 (1955); **24**, 1275 (1956).

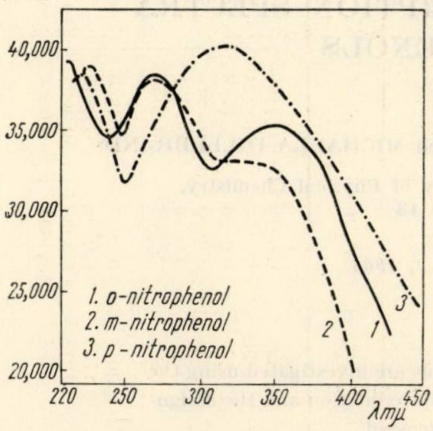


Fig. 1. — Electronic absorption spectra of nitrophenol isomers : 1, *o*-nitrophenol ; 2, *m*-nitrophenol ; 3, *p*-nitrophenol.

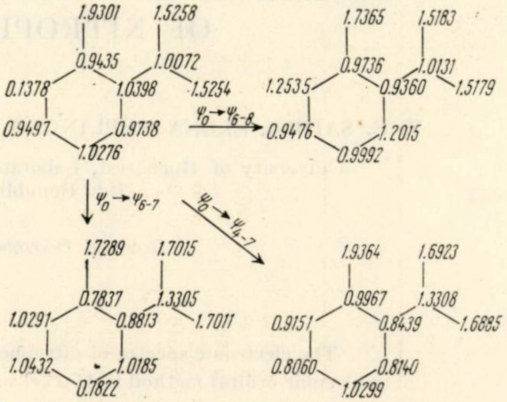

1.9301
1.5258
0.9435
1.0072
0.1378
1.0398
1.5254
0.9497
0.9738
1.0276
ψ0→ψ6-8
1.7365
1.5183
0.9736
1.0131
1.2535
0.9360
1.5179
0.9476
1.2015
0.9992
ψ0→ψ6-7
ψ0→ψ4-7
1.7289
1.7015
0.7837
1.3305
1.0291
0.8813
1.7011
1.0432
1.0185
0.7822
1.9364
1.6923
0.9967
1.3308
0.9151
0.8439
1.6885
0.8060
0.8140
1.0299

Fig. 2. — Molecular diagrams for the ground and excited states of *o*-nitrophenol.

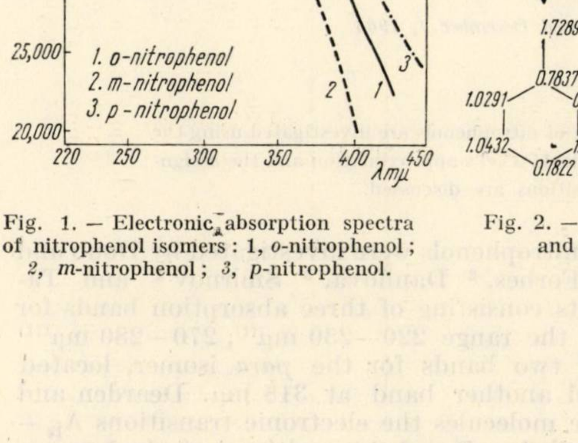

1.9362
0.9640
1.0208
1.0196
0.9920
0.9996
1.5280
1.0096
1.0058
1.5280
ψ0→ψ6-8
1.7386
0.7641
0.9203
1.1103
1.2662
0.9488
0.9819
1.0114
1.5439
1.5371
ψ0→ψ6-7
ψ0→ψ4-7
1.7248
0.7507
0.9989
0.9502
0.9650
0.9978
0.9255
1.3269
1.7150
1.7082
1.9369
0.9699
0.8727
0.8566
0.7666
0.7138
1.0720
1.3270
1.7038
1.6839

Fig. 3. — Molecular diagrams for the ground and excited states of *m*-nitrophenol.

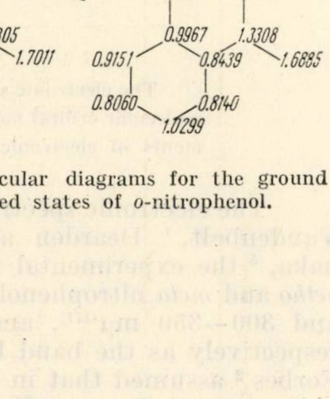

1.9134
0.9880
1.0372
0.9842
1.0312
1.0076
1.525
ψ0→ψ6-8
1.7447
0.7624
1.1708
1.1996
0.7919
1.0070
1.5041
ψ0→ψ4-7
ψ0→ψ6-7
1.7342
0.8467
0.9233
1.0174
0.8325
1.3429
1.6981
1.9409
1.072
0.7896
0.8020
1.0718
1.3435
1.7608

Fig. 4. — Molecular diagrams for the ground and excited states of *p*-nitrophenol.

Table 1

The molecular orbitals for *o*-nitrophenol

$K = \frac{\alpha - W}{\beta}$	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}
−2.8305	0.0670	0.1274	0.2549	0.1085	0.0522	0.0392	0.0589	0.6937	0.4547	0.4547
−2.1367	0.5243	0.4769	0.2950	0.2570	0.2541	0.2860	0.3570	0.1478	−0.1561	−0.1560
−1.6242	−0.6915	−0.1227	0.1342	0.3572	0.4460	0.3672	0.1505	−0.0235	−0.0458	−0.0452
−1.0000	0.0000	0.0000	−0.4896	−0.4896	0.0000	0.4896	0.4896	0.0000	0.1368	0.1468
−1.0000	0.0000	0.0000	−0.0041	−0.0041	0.0000	0.0041	0.0041	0.0000	0.7083	0.7058
−0.7610	−0.4556	0.4615	0.3294	−0.2127	−0.4977	−0.1809	0.3546	0.0169	−0.0975	−0.0975
+0.5730	−0.0794	0.2352	−0.2093	0.2827	0.0474	−0.3098	0.1302	−0.5685	0.4337	0.4337
+1.0482	−0.1354	0.4931	0.0692	−0.5128	0.4683	0.0219	−0.4912	−0.0754	0.0442	0.0442
+1.1193	0.0532	−0.2049	0.4791	−0.0999	−0.3598	0.5293	−0.2718	−0.3810	0.2085	0.2083
+2.0681	0.0850	−0.4333	0.4511	−0.3957	0.3674	−0.3641	0.3855	−0.1483	0.0580	0.0580

Table 2

The molecular orbitals for *m*-nitrophenol

$K = \frac{\alpha - W}{\beta}$	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}
−2.826	0.0321	0.0608	0.1096	0.2491	0.1064	0.0517	0.0398	0.6972	0.4580	0.4580
−2.151	0.5342	0.4971	0.3360	0.2265	0.2333	0.2753	0.3590	−0.1174	−0.1224	−0.1224
−1.612	−0.6853	−0.1097	−0.1389	−0.3336	−0.4389	−0.3759	−0.1639	0.0570	0.1118	0.1118
−1.000	0.0000	0.0000	−0.4894	−0.4894	0.0000	0.4894	0.4894	0.0000	0.1656	0.1198
−1.000	0.0000	−0.0820	0.0159	0.0159	0.0000	−0.0158	−0.0158	0.0000	0.7021	−0.7136
−0.788	0.4605	−0.4682	−0.3548	0.1885	0.4965	0.2028	−0.3366	0.0098	−0.0558	−0.0558
+0.560	−0.0261	0.0769	0.2766	−0.2318	0.2499	0.0918	−0.3013	−0.5667	0.4360	0.4360
+1.043	0.1207	−0.4388	0.4864	−0.0687	−0.4678	0.5568	−0.1131	−0.0758	−0.0445	−0.0445
+1.209	−0.1006	+0.3894	0.0919	−0.4997	0.2431	0.2055	−0.1918	+0.3859	−0.2096	−0.2096
+2.065	0.0804	−0.4096	0.4103	−0.4378	0.3931	0.3740	+0.3794	+0.1441	−0.0564	−0.0564

Table 3

The molecular orbitals for *p*-nitrophenol

$K = \frac{\alpha - W}{\beta}$	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}
−2.8261	0.0277	0.0431	0.0529	0.1066	0.2483	0.1066	0.0529	0.6978	0.4585	0.4585
−2.1552	0.5356	0.5013	0.3528	0.2590	0.2054	0.2590	0.3528	−0.1075	−0.1116	−0.1116
−1.6046	0.6868	0.1026	−0.1580	−0.3562	−0.4136	−0.3562	−0.1580	0.0696	0.1382	0.1382
−1.0000	0.0000	−0.0000	−0.5000	−0.5000	0.0000	0.5000	0.5000	0.0000	−0.0065	0.0065
−1.0000	0.0000	0.0000	−0.0046	−0.0046	0.0000	0.0046	0.0046	0.0000	0.7070	−0.7070
−0.7957	0.4547	−0.4750	−0.3412	0.1860	+0.4892	0.1860	−0.3412	0.0246	−0.1448	−0.1448
+0.5797	0.0977	−0.2903	0.0499	0.2613	−0.2015	0.2613	0.0499	−0.5797	0.4404	0.4404
+1.0000	0.0000	0.0000	0.5000	−0.5000	0.0000	0.5000	−0.5000	0.0000	0.0000	0.0000
+1.2374	−0.1355	0.5300	−0.2805	−0.1829	0.5068	−0.1829	−0.2805	−0.3733	0.2002	0.2002
+2.0640	0.0789	−0.4022	0.3875	−0.3978	0.4339	−0.3978	0.3879	−0.1429	0.0559	0.0559

Table 4

Isomer	λ-exp. mμ	hν-exp. eV [Tanaka]	hν-calc. eV	hν-calc. MO. eV	Transition
ortho	—	—	—	5.15	$\psi_0 - \psi_{6-8}$
	273	4.54	4.79	4.50	$\psi_0 - \psi_{4-7}$
	346	3.58	4.09	3.81	$\psi_0 - \psi_{6-7}$
meta	225	5.51	—	5.13	$\psi_0 - \psi_{6-8}$
	273	4.54	4.79	4.37	$\psi_0 - \psi_{4-7}$
	330	3.76	3.82	3.75	$\psi_0 - \psi_{6-7}$
para	227	5.46	—	5.02	$\psi_0 - \psi_{6-8}$
	318	3.90	—	3.85	$\psi_0 - \psi_{4-7}$
	280 Tanaka	—	4.41		

of chemical purity, verified by the melting points; the solutions were prepared by diluting an alcoholic 0.1 M solution with bidistilled water; the spectra are presented in figure 1.

We have also calculated the energy levels and the molecular orbitals. Some sets of parameters were tested in the range usually employed for phenolic oxygen, the nitrogen atom and for nitro group oxygen, for both Coulomb and resonance integrals. The following set was found to be more suitable:

$$\begin{array}{ll} \alpha_{\ddot{O}} = \alpha_C + 1.5\,\beta & \beta_{C-\ddot{O}} = 0.7\beta \\ \alpha_N = \alpha_C + \beta & \beta_{C-N} = 0.7\beta \\ \alpha_{\dot{O}} = \alpha_C + \beta & \beta_{N-O} = 1.2\beta \\ & \beta_{C-C} = -\,2.8\,\mathrm{eV} \end{array}$$

The results are enclosed in tables 1, 2, 3; the experimental values of the transition energy, the energies calculated by Tanaka and those calculated by us, are listed in table 4. The last column contains the assignment of the transitions. It may be noticed that the calculated values are in good agreement with the experimental ones.

The assignments for *ortho* and *meta* isomers do not raise any particular problem. Comparing the molecular diagram for the ψ_{6-8}, ψ_{4-7} and ψ_{6-7} states with the molecular diagram of the fundamental state (fig. 2, 3) we can see that the first band is due to the interaction between the OH group and the benzene cycle, and the second band to the interaction between the cycle and the nitro group, an intermolecular charge-transfer being observed in this sense in the diagrams. For the last band the molecular diagram evidences a charge transfer between the OH and the nitro group.

For the *para* nitrophenol the results also predict theoretically three absorption bands, situated approximately in the same region as for the two other isomers. The first band according to the calculated energy of $\psi_0 - \psi_{6-8}$ transition and to the molecular orbital of the excited ψ_{6-8} state presents the same character as the similar band of the *ortho* and *meta* nitrophenols; the second band of the *para*nitrophenol is greatly influenced by the solvent; for instance in hydrocarbon solutions it is located at 280 mμ, whilst in polar solvents like alcohol, dioxane, water, at 318 mμ. Therefore the assignment of this band could be made either according to $\psi_0 - \psi_{6-7}$ or $\psi_0 - \psi_{4-7}$ transition.

In the present paper we consider that this band is due to a transition of the $\psi_0 - \psi_{6-7}$ type; its remarkable intensity, much greater than that of the other band (fig. 1) can be correlated with a transition along the C_2 axis; the molecular diagram (fig. 4) reflects a significant charge transfer from the nitro group to the hydroxyl.

The assignment of this band which locates in the range of the 329 mμ — 346 mμ bands of the other isomers is in accordance with the assignment made by Smirnov, who called these D bands, and with the important charge-transfer character predicted by Tanaka.

The services of the Calculus Centre of the University of Bucharest are gratefully acknowledged.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 361–365 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 367–373 (1967)

SCF-MO CALCULATION OF THE ELECTRONIC ENERGY LEVELS OF $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

V. E. SAHINI and VERONICA BREZULEANU

Institute of Physical Chemistry

Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest, str. Dumbrava Roşie 23

Received December 14, 1966

The results of a SCF-MO calculation of the electronic energy levels of $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ using Roothaan's method are presented and discussed.

As shown by Roothaan[1] the theory of molecular orbitals makes possible the application of the SCF method, initially used for the atoms, to the study of molecular systems. The present paper is dealing with an *ab initio* calculation of the electronic energy levels of the $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ion, applying the MO theory and Roothaan's SCF method.

The $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ion has been studied by Kuroda and Ito[2] and Yamatera[3] using Wolfsberg-Helmholtz's method. Yamatera[3] has obtained for 10 Dq the value 20 000 cm^{-1} and for the Co atoms a $+0.30$ charge, calculated after Mulliken. Nakamoto[4] applied a semi-empirical MO method to study compounds such as: $[Co(NH_3)_{6-n}Cl_n]^{(3-x)+}$ for $n = 0, 1, 2$. Yamatera[5] discussed ions like $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ and related compounds by the MO and crystal-field methods.

Cotton and Haas[6] studied the precision degree for the calculation of the different energies of the MO within Wolfsberg-Helmholz's method without any alteration of the ionisation potential of the valence state or of the proportionality constant between matrix elements; they also dealt with the influence exerted by the modification of these parameters on the results. To this purpose the quantity 10 Dq has been calculated for some substances such as: $[M(NH_3)_6]^{3+}$ for M = Co too. By calculating the splitting of the d orbitals for $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ and $[Co(NH_3)_6)^{3+}$ and comparing them with the experimental values, one concluded that quantitative concordance requires a judicious adjustement for each case.

---

[1] C. ROOTHAAN, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 1 (1951).
[2] I. KURODA and K. ITO, *J. Chem. Soc. Japan*, **76**, 766 (1955).
[3] H. YAMATERA, *J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ.*, **5**, 163 (1956).
[4] K. NAKAMOTO, *J. Chem. Phys.*, **27**, 439 (1957).
[5] H. YAMATERA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1958**, 95.
[6] F. A. COTTON and I. F. HAAS, *Inorg. Chem.*, **3**, 1004 (1964).

Without abandoning Wolfsberg-Helmholtz's method, T. H. Wirth[7] made a calculation for $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ obtaining better results than Cotton and Haas.

We consider the $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ion as belonging to the O_h point group. The MO of this compound are in LCAO approximation :

$$\varphi = \psi\,(\Gamma) + \sum_i a_i\, \sigma_i$$

where $\psi\,(\Gamma)$ is the wave function of the central atom which is transformed after the representation Γ of the O_h point group and $\sum\limits_i a_i \sigma_i$ is a linear combination of the orbitals of ligands which transform after the same representation. Neglecting the π orbitals, we consider the atom and ligand symmetry orbitals as in table 1 in which the numbering of the ligands is made after Van Vleck.[8] The orbitals of the ligands have been considered hybrid, namely

Table 1

Basis functions

Symmetry	Central atom orbitals	σ orbitals of the ligands
a_{1g}	ψ_{4s}	$\frac{1}{\sqrt{6}}\,(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6)$
t_{1u}	ψ_{4p_x}	$\frac{1}{\sqrt{2}}\,(\sigma_1 - \sigma_4)$
	ψ_{4p_y}	$\frac{1}{\sqrt{2}}\,(\sigma_2 - \sigma_5)$
	ψ_{4p_z}	$\frac{1}{\sqrt{2}}\,(\sigma_3 - \sigma_6)$
e_g	$\psi_{3d_{z^2}}$	$\frac{1}{\sqrt{12}}\,(2\sigma_1 + 2\sigma_4 - \sigma_3 - \sigma_6 - \sigma_2 - \sigma_5)$
	$\psi_{3d_{x^2-y^2}}$	$\frac{1}{\sqrt{12}}\,(\sigma_1 + \sigma_4 - \sigma_2 - \sigma_5)$
t_{2g}	$\psi_{3_{d^2xy}}$	
	$\psi_{3d_{xz}}$	
	$\psi_{3d_{yz}}$	

$$\sigma_i = \frac{1}{2}\ \psi_{2s\,i} + \frac{\sqrt{3}}{2}\,\psi_{2p_{zi}}$$

---

[7] H. T. Wirth, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 2261 (1965).

[8] I. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **3**, 803, 807 (1935).

In the $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ion we consider a system of 18 electrons moving in the field of 7 atomic cores with $Z_{Co} = 9$ and $Z_{Lig} = 2$.

Working with Roothaan's MO method the secular equation splitted into three equations of second degree and an equation of first degree corresponding to the symmetry : a_{1g}, e_g, t_{1u} and t_{2g} respectively.

In order to simplify the calculation, the nondiagonal elements of the matrix S, S_{pq} $(p \neq q)$, have been taken equal to zero. As AO we used Slater normal and real functions :

$$(n,l,m) = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{l,m}(\theta, \varphi) \tag{I}$$

where $S_{l,m}$ are the real spheric armonic functions and ζ the effective charge. The effective charges are given in table 2.

Table 2

Effective charge

Atomic function	Effective charge	
	N	Co
2s, 2p	1.95	
3d		2.3
4s, 4p		1.054

The distance Co-N has been taken equal to 2.00 Å.[9] For the solving of these equations and for the calculation of the charge on the central atom, the matrix elements F_{rs} and S_{rs} have been calculated.

F_{rs} are the elements of the matrix $\hat{F} = \hat{H} + \hat{G}$ where :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_j \frac{Z_j}{r_j}$$

and

$$\hat{G} = \sum_{j=1}^{N/2} (2\hat{K}_j - \hat{J}_j)$$

The matrix elements of $\hat{K}_j$ and $\hat{J}_j$ are :

$$(\hat{K}_j)_{rs} = \int \frac{\varphi_j^{*\mu} \sigma_r^{*\nu} \varphi_j^{\mu} \sigma_s^{\nu}}{r\mu\nu} d\tau\mu\nu$$

and

$$(\hat{J}_j)_{rs} = \int \frac{\varphi_j^{*\mu} \sigma_r^{*\nu} \varphi_j^{\nu} \sigma_s^{\nu}}{r\mu\nu} d\tau\mu\nu$$

where

$$\varphi_i = \sum_r c_{ir} \sigma_r$$

$$S_{rs} = \int \sigma_r^* \sigma_s d\tau$$

---

[9] Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions. The Chemical Society, London, 1958.

The overlap integrals have been calculated after Mulliken's method [10] the following values being obtained:

$$S_{(a_{1g})} = 0.57$$

$$S_{(e_g)} = 0.33$$

$$S_{(t_{1u})} = 0.46$$

The calculation of the matrix elements H_{rs} $(H_{rs} = \int \psi_r \hat{H} \psi_s \, d\tau)$ leads to the following integrals type:

— kinetic energy integrals:

$$\left(\chi_a\left(-\frac{1}{2}\Delta\right)\chi_b\right) = -\frac{1}{2}\int \chi_a \Delta \chi_b \, dv \tag{II}$$

and

— nuclear attraction integrals:

$$\left(\chi_a\left(\frac{Z}{r_a}\right)\chi'_b\right) = Z\int \frac{\chi_a \chi'_b}{r_a} dv \tag{III}$$

$$\left(\chi_b\left(\frac{Z}{r_a}\right)\chi'_b\right) = Z\int \frac{\chi_b \chi'_b}{r_a} dv \tag{IV}$$

where χ_i are i atom's AO.

The distance between the two centers a and b is denoted by R. The integrals of the (II) and (III) type are expressed like overlap integrals and the respective formulas have been obtained by Roothaan [11].

When χ_a and χ_b functions depend on integer effective quantum numbers as in the case of the 2*s*, 2*p*, 3*d* orbitals, the overlap integrals are expressed by the auxiliary listed functions

$A_n(\rho)$ and $B_n(\tau\rho)$:

$$A_n(\rho) = \int_1^\infty \xi^n e^{-\rho\xi} \, d\xi$$

$$B_n(\tau\rho) = \int_{-1}^{1} \eta^n e^{-\tau\rho\eta} \, d\eta$$

In the particular case of the principal quantum numbers 1 and 2 the overlap integrals are deduced directly in.[11] When the effective quantum numbers are not whole (for 4 s and 4 p orbitals, when the effective quantum number is 3.7) the overlap integrals remain as double bicentre integrals which have been calculated with the aid of an electronic computer Elliot 803 b. [12]

---

[10] R. S. Mulliken, C. A. Riecke and H. Orloff, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1248 (1949).

[11] C. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1445 (1951).

[12] C. Fabian and Ch. Weiss, *Studii şi Cercetări Chim.*, **15**, 2 (1967).

The integrals of (IV) type have the following form: $Z[a|\Omega_b]$, where $\Omega_b = \chi_b\chi_b'$ and are linear combinations of a "charge distribution" of the form [11]:

$$[NLM] = \left(\frac{2L+1}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{2^L(2\bar{\zeta})^{N+2}}{(N+L+1)!} r^{N-1} \mathrm{e}^{-2\bar{\zeta}r} S_{lm}(\theta, \varphi) \qquad \text{(V)}$$

where:

$$\bar{\zeta} = \frac{\zeta_a + \zeta_b}{2} \quad \text{and } N = n + n' - 1$$

The integrals $[a|\Omega_b]$ are functions of $\bar{\zeta}$ and R or of other two equivalent parameters: ζ and $\rho = \bar{\zeta}\cdot R$. These integrals can be calculated using spheroidal coordinates.

In the case of whole effective quantum numbers the (IV) integrals are expressed with the auxiliary functions: $A_n(\rho)$ and $B_n(\tau\rho)$.

For the principal quantum numbers 2 and 3 the expression of nuclear attraction integrals (IV) is found in. [11, 13] In the case of fractional effective quantum numbers the integrals of type (IV) are expressed by double bicenter integrals which have been calculated by an electronic computer. The double bicenter integrals calculated with the aid of the computer proceed from the general integral:

$$\int_1^\infty \int_{-1}^1 (\xi+\eta)^\alpha (\xi-\eta)^\beta (\xi^2-1)^\gamma (1-\eta^2)^\delta (1+\xi\eta)^\theta (1-\xi^2\eta^2)^\varepsilon (1-\xi\eta) e^{\varphi-(t\xi-p\eta)} \mathrm{d}\xi \mathrm{d}\eta$$

for different numeric values of parameters: $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \theta, \varepsilon, \varphi, t, p$. In this way the following values have been obtained for the matrix elements H_{rs}:

$H_{11} = -5.41766$ $\quad H_{33} = H_{55} = H_{77} = -6.06205$ $\quad H_{99} = H_{11,11} = -5.86518$

$H_{12} = -0.9009$ $\quad H_{34} = H_{56} = H_{78} = -0.15797$ $\quad H_{9,10} = H_{11,12} = -0.06114$

$H_{22} = -5.33984$ $\quad H_{44} = H_{66} = H_{88} = -4.84738$ $\quad H_{10,10} = H_{12,12} = -3.06742$

$H_{13,13} = -4.70928$

The matrix elements G_{rs} contain different types of integrals: Coulomb integrals, ionic integrals and resonance integrals as well as tricenter integrals. In our approximation we have taken into account only Coulomb integrals:

$$(\chi_a \chi_b) \left| \frac{1}{r} \right| \chi_a' \chi_b') = \iint \frac{\chi_a(1)\,\chi_b(2)\,\chi_a'(2)\,\chi_b'(1)}{r_{12}} \mathrm{d}v_1 \mathrm{d}v_2$$

where we have denoted by 1 and 2 the coordinates of the two electrons, and by r_{12} the distance between them.

The Coulomb integrals are evaluated making use of the charge distributions (V). In [11] are deduced all possible charge distributions appearing in AO: $1s$, $2s$, $2p$ and the formulas for the calculation of Coulomb integrals too.

In a previous paper Sustorovici and Diatkina [13] considered the necessary formulas for the calculation of Coulomb integrals in the case of charge distributions : $(n\ s)\ (n'\ d)$, $(n\ p)\ (n'\ d)$ and $(n\ d)\ (n'\ d)$ using Roothaan, Rüdenberg and Ianzenis's method. [13]

---

[13] E. M. Sustorovici and M. E. Diatkina, *Zhur. fiz. Khim.*, **34**, 644 (1960).

In the calculation of $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ion many categories of Coulomb integrals intervene. One of the categories includes integrals in whose expression there are the ligands AO, $2s$ and $2p$ which have been calculated using Roothaan's formulas. [11] Another category are Coulomb integrals, for which χ_a belongs to the central atom and χ_b to one of the ligands, which have been approximated in the following way [11]:

$$[NS_a \mid \Omega_b] = \int \Omega_b\, \mathcal{U}_{NS_a}\, \mathrm{d}\tau \simeq \int \frac{\Omega_b}{r_a}\, \mathrm{d}\tau \equiv [a \mid \Omega_b]$$

where

$$\mathcal{U}\, NS_a = \frac{1}{r_a}\left[1 - \exp\,(-2\bar{\zeta}_a) \sum_{k=0}^{N_a + L_a} \frac{\mathcal{U}_k}{2}\right]$$

neglecting the exponential terms. We obtained in this way the expression $[a \mid \Omega_b]$. If the expression of the Coulomb integral contains also other terms than those of the form : $[NS_a \mid \Omega_b]$ they have been neglected.

In the last category of integrals are included Coulomb monocenter integrals : $[\chi\chi\} \mid \chi'\chi']$ which have been calculated using the formula :

$$[\Omega_a \mid \Omega_a'] = \int \Omega_a\,(2)\; U_{\Omega_a'}(2)\; \mathrm{d}V_2$$

where

$$\Omega_a = [N\,L\,M]$$

$$U_{\Omega_a'}(2) = U_{[N'L'M']} = \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}}\, 2^{L+1}\bar{\zeta}_a\, S_{LM}\,(\theta_{a_2}, \varphi_2)\, \mathcal{U}_{N,\,L}(r_{a_2})$$

$$\mathcal{U}_{N,\,L}\,(r_{a_2}) = \frac{s^{N+1}}{(N+L+1)\,!}\left[\frac{(N+L+1)\,!}{s^{N+L+2}} - \mathcal{A}^{(s)}_{N+L+1} + \mathcal{A}^{(s)}_{N-L}\right]$$

and $s = 2\,\bar{\zeta}_a\, r_{a_2}$;

$$\bar{\zeta}_a = \frac{\zeta_a + \zeta_a'}{2}.$$

The relation :

$$[N\,L\,\Sigma_a \mid N\,L\,\Sigma_a] = [NL\,M_a \mid N\,L\,M_a]$$

valid for Coulomb monocenter integrals [14] reduces the number of calculated integrals as well as some complications of the calculation.

With the respective Coulomb integrals and with the aid of an initial set of coefficients the matrix elements F_{rs} have been calculated.

By means of the mentioned procedure the following values of the G_{rs} matrix elements have been obtained :

$G_{11} = 5.29871$ $G_{77} = 5.97531$ $G_{99} = 5.28499$
$G_{12} = -\,0.31052$ $G_{78} = -\,0.09201$ $G_{9,10} = -\,0.05018$
$G_{22} = 5.30662$ $G_{88} = 4.46987$ $G_{10,10} = 2.90564$

---

[14] E. M. Sustorovici and M. E. Diatkina, *Zhur. fiz. Khim.*, **34**, 8 (1960).

Solving the secular equation we have obtained for the coefficients and MO's energies the following values (in $a \cdot u$):

Table 3

Calculated orbital energies

	C_{Co}	C_{Lig}	E $(a \cdot u)$
a_{1g}	0.62	0.77	+1.135 −1.487
e_g	0.27	0.97	−0.1339 −0.6037
t_{1u}	0.48	0.88	+0.0568 −0.5211
t_{2g}			−0.26349

In table 3 the first value of the energy refers to antibonding orbitals and the other to the bonding one. The symmetry orbitals t_{2g} are nonbonding. As can be seen, the most bonding orbital is a_{1g} followed by e_g, t_{1u} and t_{2g}.

The electron configuration in the ground state is then the following: $[A]\,(a_{1g})^2\,(eg)^4\,(t_{1u})^6\,(t_{2g})^6$ where $[A]$ = internal occupied layers).

The quantity 10 Dq resulted from the present calculation is 28,441 cm^{-1} against the experimental value of 23,500 cm^{-1}. On calculating by Mulliken's method the electronic charge on the Co atom we found:

$$9-6-\sum_i \frac{1+\lambda_i Si}{1+2\lambda_i S_i+\lambda_i^2}\, n_i = +0.08$$

where λ_i is the coefficient of ligands symmetry orbitals in MO $\varphi = N\,(\psi_{Co} + \lambda\psi_{Lig})$

Therefore if in the ionic model one assigns to the Co atom a positive charge of three elementary units of electricity, in the representation based on the MO this charge is distributed on the whole complex and the central atom appears neutral, which corresponds to Pauling's electronegativity principles, which states that the central atom of a complex bears a charge very near to zero.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 367–373 (1967

Revue Roumaine de Chimie, 12, 375–382 (1967)

BESTIMMUNG DER BASIZITÄT UND DER INSTABILITÄTSKONSTANTE DER PHOSPHOR-12 VANADINSÄURE

RALUCA RIPAN, ALEXANDRU DUCA und VASILE CORDIŞ

Aus dem Institut für Chemie der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien,
Zweigstelle Cluj, str. Donath 59–65

Eingegangen am 16. Oktober 1966, in durchgesehener Fassung am 14. Dezember 1966

In gegenwärtigem Studium wurde das Erhalten von ergänzenden Daten bezüglich der Basizität des Phosphor-12 Vanadinanions (für Na-salz und Säure), des chromatographischen Verhaltens auf dem Papier und des Stabilitätsbereichs in Abhängigkeit vom pH-Wert bezweckt. Es wurde die Instabilitätskonstante durch die papierchromatographische und spektrophotometrische Methode bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Phosphor-12 Vanadinsäure ($K = 0{,}68.10^{-6}$, pH-Wert = 1,5–2,5) weniger beständig ist als die Phosphor-12 Molybdänsäure ($K = 0{,}8.10^{-8}$, pH-Wert = 0,5 – 3,0) und sich in einem viel engeren pH-Bereich befindet (pH-Wert = 1,5 – 2,5).

In der Fachliteratur sind die Verbindungen zwischen Phosphaten und Vanadaten bekannt, in denen das Verhältnis V : P sich von 1 bis 12 verändert. Die Verbindungen mit kleinem V : P -Verhältnis bzw. 1–2 sind Vanadylphosphate und die Verbindungen mit dem Verhältnis V : P = 4 werden als die eigentlichen Heteropolyanionen betrachtet.

In Tabelle 1 werden die wichtigsten Typen von Heteropolyanionen und die entsprechenden Literaturhinweise angegeben.

I. BESTIMMUNG DER BASIZITÄT DES PHOSPHOR-12 VANADINANIONS DURCH KONDUKTOMETRISCHE TITRATION

Die untersuchte Phosphor-12 Vanadinsäure wurde aus dem Na-salz $Na_3H_4PV_{12}O_{36}.aq$ erhalten und zwar nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren dargestellt, in dem man die Natriumsalzlösung über Amberlyte IR-120, Form H^+ leitete.

Die chemische Analyse des Salzes und der Säurelösung zeigt, daß das Verhältnis V : P = 12 : 1 und V : Na = 12 : 3 ist. Durch die konduktometrische Titration (des Na-salzes und der Säure) mit Thallium(I)-acetat (Abb. 1 und 2) ergab sich das Verhältnis 12 V : 7 Tl, was zur selben Formulierung führt, die auch von anderen Autoren $[PV_{12}O_{36}]^{7-}$

Tabelle 1

Typen von Phosphovanadaten

V : P	Formel	Literatur	Bemerkungen
4	$3K_2O.2P_2O_5.8V_2O_5.aq$	1,2	
	$3K_2O.2P_2O_5.8V_2O_5.aq$	3	
	$3K_2O.P_2O_5.4V_2O_5.aq$	4	
8	$10SrO.P_2O_5.8V_2O_5.aq$	1,2	
	$3K_2O.P_2O_5.8V_2O_5.aq$	4	
	$\left[\begin{smallmatrix}V_9\\W\end{smallmatrix}O_{28}\right]^{5-}$	5	
	$H_2\left[\begin{smallmatrix}V_9\\P\end{smallmatrix}O_{28}\right]^{4-}$	6	
10	$[HPV_{10}O_{30}]^{4-}$ $[H_2PV_{10}O_{30}]^{3-}$	7	Forschungen auf Ionenaustauschern
12	$7K_2O.P_2O_5.12V_2O_5.26H_2O$	8	Röntgenforschungen
	$7(NH_4)_2O.P_2O_5.12V_2O_5.2H_2O.24H_2O$	8	
	$4(NH_4)_2O.2P_2O_5.24V_2O_5.aq$	1,2	
	$5(NH_4)_2O.2P_2O_5.24V_2O_5.aq$	1,2	
	$11K_2O.2P_2O_5.24V_2O_5.aq$	1,2	
	$[P(V_3O_9)_4]^{7-}$	9	
	$4(NH_4)_2O.2P_2O_5.24V_2O_5.aq$	3	
	$Na_3H_4PV_{12}O_{36}.aq$	10	
24	$10K_2O.P_2O_5.24V_2O_5.aq$	1,2	
	$10BaO.P_2O_5.24V_2O_5.aq$	1,2	

angegeben ist.[10] Im Falle des Na-salzes erhält man noch einen zwischenstufigen Knick beim Verhältnis V : Tl = 12 : 3, was in erster Reihe dem Austausch der drei Natriumionen entspräche.

II. DIE CHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG

In der Fortsetzung wurde (auf Whatmanpapier Nr. 3, in gesättigter Natriumchloridlösung) die Kondensation des $NaVO_3$ in Abhängigkeit vom pH-Wert (Abb. 3, Chromatogramme I—IV), sowie das Verhalten von $[PV_{12}O_{36}]^{7-}$ (Abb. 3, Chromatogramme V—VIII, pH-Wert = 1—4) vergleichsweise mit $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ und $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (Chromatogramm IX)

---

[1] G. Jander und K. E. Jahr, *Kolloid Beih.*, **41**, 309 (1934).

[2] G. Jander, K. E. Jahr und H. Witzmann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **217**, 65 (1934).

[3] W. Hückel, „Structural chem. of Inorg. Compounds", I. Elsevier Publ. Comp., 1950, S. 189.

[4] W. W. Illarionow, A. I. Soklakow und E. W. Kildischewa, *Zhur. neorg. Khim.*, **6**, 1355 (1961).

[5] Fr. Chauveau, *Bull. Soc. chim. France*, **5**, 834 (1960).

[6] E. Căţoiu und T. Segărceanu, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **6**, 321 (1964).

[7] R. U. Russel, J. E. Salmon und H. R. Tietze, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3211.

[8] J. W. Mellor, *Comprehensive treatise on inorg. and theor. chem.*, **9**, 757 (1935).

[9] P. Souchay und S. Doubois, *Liebigs Ann. Chem.*, **3**, 88 (1948).

[10] A. B. Bekturow und A. K. Iliasowa, *Izvest. Akad. Nauk Kasah. S.S.R., Trud. Inst. Khim. nauk*, **10**, 1964.

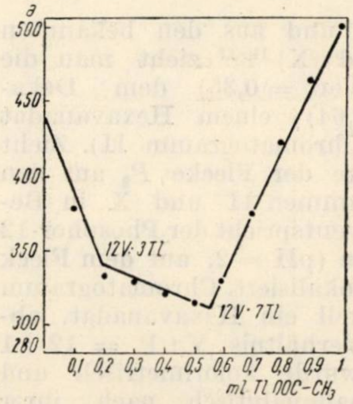
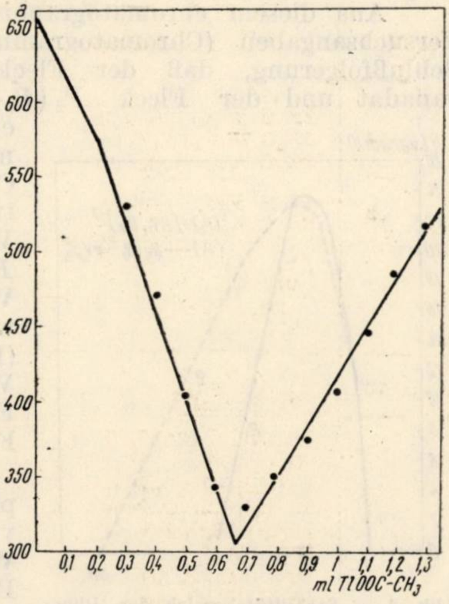


Abb. 1. — **Konduktometrische Titration von $Na_3H_4PV_{12}O_{36}$(T_V=0,01) mit TlOOC−CH$_3$ (T_{Tl} = 0,0203) 0,5 ml $Na_3H_4PV_{12}O_{36}$ + 10 ml Wasser.**

Abb. 2. — **Konduktometrische Titration der Säure $[PV_{12}O_{36}]^{7-}$ (T_V = 0,01213) mit TlOOC−CH$_3$ (T_{Tl} = 0,008124) 0,2 ml Säure + 10 ml Wasser.** →



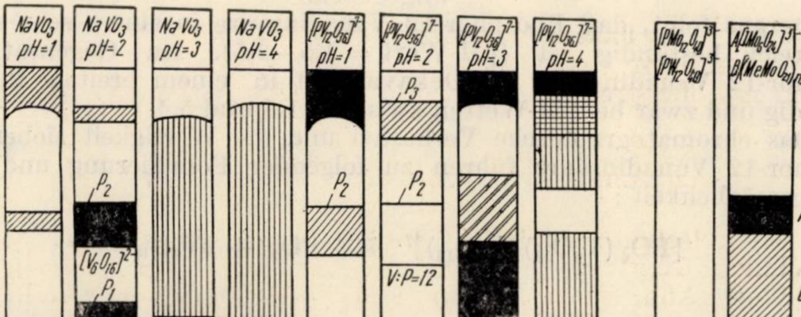

NaVO3 pH=1
NaVO3 pH=2
NaVO3 pH=3
NaVO3 pH=4
[PV12O36]7- pH=1
[PV12O36]7- pH=2
[PV12O36]7- pH=3
[PV12O36]7- pH=4
[PMo12O40]3-
[PW12O40]3-
A[(Mo6O24)]5-
B[(MeMoO21)n]3n-
P2
P1
P3
[V6O16]2-
[V10O28]6-
V:P=12
A
B
I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X

Abb. 3. — **Chromatographische Untersuchung der Phosphor-12 Vanadinsäure.**

und das Verhalten der Hexamolybdate (Chromatogramm X) chromatographisch untersucht.

Aus diesem chromatographischen Bild und aus den bekannten Versuchsangaben (Chromatogramme IX und X) [11-17] zieht man die Schlußfolgerung, daß der Fleck P_1 (R_f-Wert = 0,35) dem Dekavanadat und der Fleck P_2 (R_f-Wert = 0,64) einem Hexavanadat entspricht (Chromatogramm II). Zieht man die Lage der Flecke P_2 aus den Chromatogrammen II und X in Betracht, dann entspricht der Phosphor-12 Vanadinsäure (pH = 2, auf dem Fleck $P_2 > 90\%$ lokalisiert. Chromatogramm VI) strukturell ein Hexavanadat, obwohl das Verhältnis V : P = 12 : 1 (Phosphor wurde kolorimetrisch und Vanadin maßanalytisch nach ihrer Elution aus den chromatographischen Flecken bestimmt).

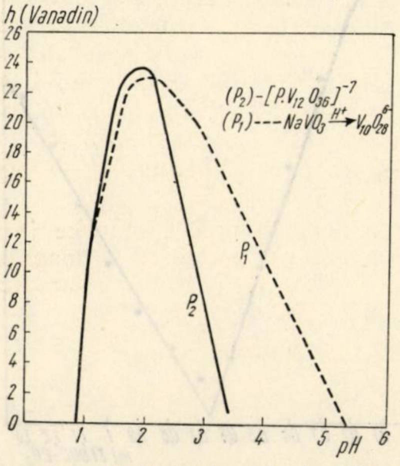


Abb. 4. — Stabilitätsbereich der Phosphor-12 Vanadinsäure und des Dekavanadates in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Der Stabilitätsbereich der Phosphor-12 Vanadinsäure und des Dekavanadates in Abhängigkeit vom pH-Wert, der durch die polarographische Bestimmung von Vanadin nach seiner Elution aus den chromatographischen Flecken festgestellt wurde, ist in Abb. 4 angegeben.

Daraus folgt, daß Phosphor-12 Vanadinsäure in einem sehr engen pH-Bereich beständig ist (pH-Wert = 1,5—2,5). Im Gegensatz zu Phosphor-12 Vanadinsäure ist Dekavanadat in einem breiten Bereich beständig und zwar bei pH-Werten zwischen 1,0 und 5,5.

Das chromatographische Verhalten und die Wertigkeit sieben der Phosphor-12 Vanadinsäure führen zu folgender Fomulierung und Zersetzungsmöglichkeit :

$$[PO_4(V_6O_{16})(V_6O_{16})]^{7-} \rightleftarrows PO_4^{3-} + 2V_6O_{16}^{2-} \qquad (1)$$

III. CHROMATOGRAPHISCHE BESTIMMUNG DER INSTABILITÄTSKONSTANTE

Auf Grund der Tatsache, daß bei Papierchromatographie (in gesättigter NaCl-Lösung) sich Phosphor-12 Vanadinsäure von den weniger kondensierten Zersetzungsformen trennt, haben wir uns vorgenommen die

---

[11] R. Ripan, A. Duca, R. Paladi, D. Stănescu und A. Mager, *Naturwiss.*, **15**, 421 (1957); *Bull. Soc. chim. France*, **1958**, 1507.

[12] R. Ripan, A. Duca, R. Paladi, D. Stănescu und A. Mager, *Bull. Soc. chim. France*, **1958**, 1514.

[13] R. Ripan, A. Duca und D. Stănescu, *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 569.

[14] R. Ripan, A. Duca und D. Stănescu, *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 1984.

[15] R. Ripan, A. Duca und M. Puşcaşu, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 763.

[16] R. Ripan, A. Duca und D. Stănescu, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 778.

[17] A. Duca und T. Budiu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 585 (1966).

Instabilitätskonstante dieser Säure mit Hilfe der Papierchromatographie zu untersuchen, und die Ergebnisse mit den spektrophotometrisch erhaltenen zu vergleichen. Die Fachliteratur gibt die Instabilitätskonstante der Phosphor-12 Vanadinsäure nicht an.

Nach einer Reihe von Versuchen fanden sich (in Abhängigkeit von der Konzentration der Phosphor-12 Vanadinsäure und dem Beladungsvolumen), die besten Bedingungen zur Ausführung der Chromatogramme. Es wurde mit Lösungen gearbeitet, deren Konzentration in Vanadium 1,386–21,63 mg V/ml war. Es wurde Whatman-Papier Nr. 2, mit den Dimensionen 21/27 cm und einer Effektivlaufstrecke von 14 cm angewandt. Es wurden mehrere Chromatogramme mit je 1–2 ml aus der Lösung von 1,386 mg V/ml und 0,5 ml aus der Lösung von 21,63 mg V/ml beladen und aufsteigend in gesättigter NaCl-Lösung chromatographiert.

Nach quantitativer Elution der chromatographischen Flecke (von mehreren Chromatogramme) mit R_f-Werten von 0,57, welche der Phosphor-12 Vanadinsäure entsprechen, wurde das Phosphor kolorimetrisch und Vanadium polarographisch und maßanalytisch bestimmt.

Die Instabilitätskonstante wurde nach der Formel

$$K = \frac{[PO_4^{3-}]\,[V_6O_{16}^{2-}]^2}{[PV_{12}\,O_{36}^{7-}]} \tag{2}$$

berechnet.

Die Versuchsangaben sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Versuchsangaben zur chromatographischen Bestimmung der Instabilitätskonstante der Phosphor-12 Vanadinsäure

mg V/ml	Phosphor-12 Vanadinsäure: Chromatographiert, ml	Phosphor-12 Vanadinsäure: Chromatographiert, mg V	Phosphor-12 Vanadinsäure: Auf dem chromatographischen Fleck gefunden, mg V	Phosphor-12 Vanadinsäure: Auf dem chromatographischen Fleck gefunden, M (molar)	Konzentration der Zersetzungsformen: $[PO_4^{3-}]$ (M)	Konzentration der Zersetzungsformen: $[V_6O_{16}^{2-}]$ (M)	K	K_m
1,386	3	4,158	2,800	0,0015	0,00073	0,0014	$0{,}75.10^{-6}$	$0{,}84.10^{-6}$
1,974	8	15,790	11,890	0,0024	0,00079	0,0016	$0{,}85.10^{-6}$	
2,163	8	17,304	12,605	0,0025	0,00096	0,0019	$1{,}38.10^{-6}$	
19,080	1,5	28,62	27,30	0,0297	0,00143	0,0029	$0{,}40.10^{-6}$	
21,63	1,5	32,44	30,68	0,033	0,0019	0,0038	$0{,}83.10^{-6}$	

IV. SPEKTROPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG DER INSTABILITÄTSKONSTANTE

Die Messungen wurden mit einem Kolorimeter FEK-M, mit Blaufilter (λ_{max}=420 mμ) und Küvetten mit Schichtdicke 0,5 cm ausgeführt. Als Vergleichslösungen wurden $NaVO_3$-Lösungen benutzt, deren Konzentration und pH-Werte dieselben waren, wie bei den untersuchten Proben.

Es wurde festgestellt, daß die Phosphor-12 Vanadinsäure sich in Abhängigkeit von der Steigerung der VO_3^--Konzentration langsam aus den Komponenten NaH_2PO_4 und $NaVO_3$ bildet und aus diesem Grunde wurde ihre Bildungskinetik informativ beobachtet. Aus den Absorptionsmessungen wurde ferner festgestellt, daß Phosphor-12 Vanadinsäure sich total nur im Falle eines Überschusses von über 36 VO_3^- bildet. Auf Grund dieser Beobachtungen wurde die notwendige Entstehungszeit dieser Säure mit Hilfe der Messung einer Farbenveränderung des Systems V : P = 60 : 1 (Abb. 5) bestimmt. Eine konstante Absorption wurde nach 8 Tagen erreicht.

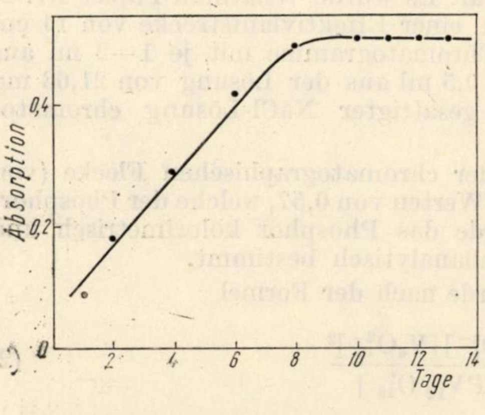


Abb. 5. — Bildungskinetik von $[PV_{12}O_{36}]^{7-}$ aus den Komponenten NaH_2PO_4 und $NaVO_3$.

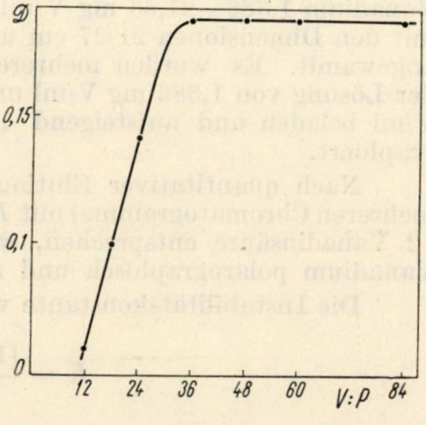


Abb. 6. — Variation der Extinktion bei Bildung der Phosphor-12 Vanadinsäure aus den Komponenten.

Um die Instabilitätskonstante zu bestimmen, wurde die schon von mehreren Autoren benutzte Gleichgewichtverschiebungsmethode angewandt, welche unter anderen von Babko[18, 19] für die Bestimmung der Instabilitätskonstante von Phosphor-12 Molybdänsäure benutzt wurde. Von einer NaH_2PO_4- und $NaVO_3$-Lösung ausgehend, wurde die Zentralionenkonzentration konstant erhalten (0,017 mg P/ml) und die Konzentration des Addendums vom Verhältnis P : V = 1 : 12 stufenweise bis zu P : V = 1 : 84 verändert (Abb.6). Der pH-Wert wurde mit $HClO_4$ auf 2,0 verbessert. Die Extinktionsmessungen (E) wurden nach 8 Tagen ausgeführt.

Wenn wir die Gleichung (2) logarithmieren, erhalten wir :

$$\lg \frac{[PO_4^{3-}]}{[PV_{12}O_{36}^{7-}]} = \lg K - 2 \lg [V_6O_{16}^{2-}] \tag{3}$$

Beachten wir, daß der horizontale Teil der Kurve (Abb. 6) dem völlig gebildeten Komplex entspricht, dann ist

$$\frac{[PO_4^{3-}]}{[PV_{12}O_{36}^{7-}]} = \frac{E_0 - E_x}{E_x} \tag{4}$$

---

[18] A. K. Babko, „Fisiko-khim. Analiz Komplex. Soed. Rastw.” Izd. Akad. Nauk USSR, Kiew, 1955.

[19] A. K. Babko und Iu. F. Shkarawski, *Zhur. neorg. Khim.*, **9**, 2091 (1961).

wo

E_0 = Extinktion der horizontalen Strecke bei Vanadiumüberschuß,
E_x = Extinktion bei einer gegebenen Vanadiumkonzentration.

Setzt man $V_6O_{16}^{2-} = V_m$, dann wird Gleichung (3):

$$\lg \frac{E_0 - E_x}{E_x} = \lg K - n \lg [V_m]. \tag{5}$$

Aber

$$V_m = \frac{V_{frei}}{m}$$

und

$$[V_{frei}] = [V_{gesamt}] - [V_{gebunden}] = [V_{gesamt}] - 12 [P_{gesamt}] \frac{E_x}{E_0}.$$

Tabelle 3

Versuchsangaben zur spektrophotometrischen Bestimmung der Instabilitätskonstante der Phosphor-12 Vanadinsäure

V : P	E_x	$\frac{E_0 - E_x}{E_x}$	$\lg\frac{E_0 - E_x}{E_x}$	$\frac{E_x}{E_0}$	$[V_{gesamt}]$ (M)	$[V_{frei}]$ (M)	$\lg[V_{frei}]$	$[V_m]$ (M)	K	K_m
12	0,60	2,08	0,32	0,32	0,0066	0,0045	−2,35	0,00075	$1{,}17.10^{-6}$	$0{,}83.10^{-6}$
18	0,100	0,80	−0,20	0,54	0,0092	0,0057	−2,24	0,00095	$0{,}72.10^{-6}$	
24	0,140	0,32	−0,49	0,75	0,0132	0,0083	−2,08	0,00138	$0{,}61.10^{-6}$	
36	0,185									

Da m unter gegebenen Bedingungen konstant ist, kann Gleichung (5) auch in Form

$$\lg \frac{E_0 - E_x}{E_x} = \lg K - n \lg [V_{frei}] \tag{6}$$

geschrieben werden.

Stellt man $\lg \frac{E_0 - E_x}{E_x}$ in Abhängigkeit von $\lg [V_{frei}]$ dar, so erhält man eine Gerade, deren Winkelkoeffizient $n = 2$ ist, und deren Ausgangsordinate den Wert $-\lg K$ angibt (Abb. 7).

Die Versuchsdaten sind in Tabelle 3 angegeben. Die Instabiltätskonstante wurde nach folgender Formel bestimmt:

$$K = \frac{E_0 - E_x}{E_x} [V_m]^n \qquad \begin{matrix} n = 2 \\ m = 6 \end{matrix}$$

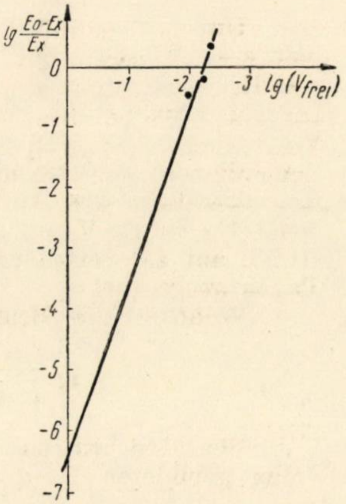


Abb. 7. — Diagramm der spektrophotometrischen Berechnung der Instabilitätskonstante.

und das Ergebnis war $K = 0{,}83 \cdot 10^{-6}$. Graphisch ergab sich der Wert $K = 0{,}21 \cdot 10^{-6}$.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

1. Phosphor-12 Vanadinsäure ist in einem sehr engen pH-Bereich beständig und zwar zwischen 1,5–2,5.

2. Die Papierchromatographie zeigt, daß sich Phosphor-12 Vanadinsäure von strukturellem Standpunkt wie ein Hexavanadat verhält.

3. Das chromatographische Verhalten und der Valenzwert 7 der Phosphor-12 Vanadinsäure führt zu folgender Formulierung und Zersetzungsmöglichkeit :

$$[PO_4(V_6O_{16})(V_6O_{16})]^{7-} \rightleftarrows PO_4^{3-} + 2V_6O_{16}^{2-}$$

4. Der chromatographisch bestimmte Wert der Instabilitätskonstante ($K = 0{,}84 \cdot 10^{-6}$) ist dem spektrophotometrisch bestimmten Wert ($K = 0{,}52 \cdot 10^{-6}$) annähernd gleich.

5. Phosphor-12 Vanadinsäure ($K = 0{,}68 \cdot 10^{-6}$) ist weniger beständig als Phosphor-12 Molybdänsäure [17] ($K = 0{,}5–0{,}8 \cdot 10^{-8}$).

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 383–387 (1967)

L'ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DU SYSTÈME $LnCl_3$-CHROME AZUROL S

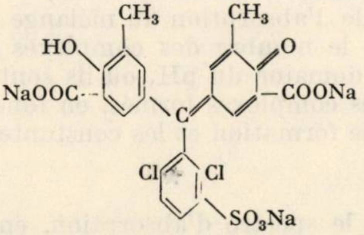
P. SPACU et SILVIA PLOŞTINARU

Institut de Chimie Inorganique de l'Académie, Spl. Independenţei 89, Bucarest

Reçu le 10 novembre 1966

On présente une étude spectrophotométrique sur les combinaisons complexes que les terres rares forment avec le chrome azurol S. En appliquant la méthode des variations continues «Job» et la méthode du «rapport molaire» on a trouvé que, dans le système $LnCl_3$ — chrome azurol S se forme, en solution aqueuse, une seule combinaison complexe, caractérisée par le rapport de formation 1 : 2, stable dans le domaine de pH = 4,7—5.

Le chrome azurol S (connu aussi sous le nom de solochrome brillant Blue B), le sel de sodium de l'acide 3″ sulfo-2″-6″ dichloro-3-3′ diméthyl-4-hydroxyfuchsone-5-5′ dicarboxylique (CAS) est utilisé dans la chimie analytique comme indicateur et comme réactif pour le dosage photométrique des métaux.



La littérature de spécialité indique des études effectuées sur la composition et la stabilité des complexes en solution que le chrome azurol S forme avec certains ions métalliques, tels que : Pd, U, Cu, In, Fe, Ti, Zr, Hf, Al, Be. [1–9] Le chrome azurol S a été utilisé avec succès dans la détermination colorimétrique des U,[10] V,[11] Cr.[12]

[1] P. SANGAL et K. DEY, *J. Indian Chem. Soc.*, **40**, 464 (1963).

[2] S. C. SRIVASTAVA et A. K. DEY, *Inorg. Chem.*, **2**, 216(1963).

[3] A. SEMB et F. Y. LANGMYHR, *Analyt. Chim. Acta*, **35**, 286 (1966).

[4] K. N. MUNSHI et A. K. DEY, *J. Indian Chem. Soc.*, **41**, 340 (1964).

[5] F. J. LANGMYHR et K. S. KLAUSEN, *Analyt. Chim. Acta*, **29**, 149 (1963).

[6] S. DAS BISWAS, R. LAL SETH et K. DEY, *Talanta*, **12**, 119 (1965).

[7] V. N. TIKHONOV, *Zhur. analit. Khim.*, **19**, 1204 (1964).

[8] P. PAKALNS, *Analyt. Chim. Acta.*, **32**, 57 (1965).

[9] P. PAKALNS, *Analyt., Chim. Acta.*, **31**, 576 (1964).

[10] S. N. SINHA et A. K. DEY, *Indian J. Appl. Chem.*, **1**, 70 (1963).

[11] F. R. SHYANOVA et S. F. CHELYSHEVA, *Trudy po Khim. i Khim. Tekhnol.*, **3**, 579 (1960) ; *Chem. Abstr.*, **56**, 24, 389 (1961).

[12] S. M. MALAT et M. HRACHOVCOVA, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **29**, 2484 (1964).

Comme on le montre dans la littérature de spécialité le chrome azurol S a été aussi utilisé comme indicateur dans les titrages complexo-métriques pour le dosage du Zr, Th, La et Ce[13] avec le complexon I et II.

Dans le présent travail nous nous sommes proposé de mettre en évidence et d'étudier les composés complexes que le chrome azurol S forme avec les terres rares en solution aqueuse.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Appareils. Pour les mesures spectrophotométriques on a employé le spectrophotomètre Zeiss Jéna V.S.U.-1.

Les mesures de pH ont été effectuées avec le pH-mètre MV 11, sur l'échelle de pH = = 0—14 (erreur de pH = ±0,02), à une température constante de 25°. On a utilisé des électrodes de verre et calomel.

Réactifs. On a employé une solution aqueuse de chrome azurol S, de concentration 2.10^{-4} M et une solution aqueuse de $LnCl_3$ (Ln = La, Ce, Dy, Lu), 2.10^{-4} M, obtenue en dissolvant le Ln_2O_3 (Matthey & Johnson) en HCl.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans l'étude spectrophotométrique du système on a déterminé :

— la variation de l'absorption du réactif et du complexe formé, en fonction de la longueur d'onde (λ), afin de trouver les conditions optima pour l'étude quantitative du système ;

— la variation de l'absorption du mélange des réactifs, en fonction du pH, afin d'établir le nombre des complexes qui prennent naissance dans le système et le domaine du pH, où ils sont stables ;

— la stabilité des complexes formés, en fonction du temps ;

— les rapports de formation et les constantes de stabilité.

★

On a déterminé le spectre d'absorption, en visible, de la solution aqueuse du chrome azurol S.

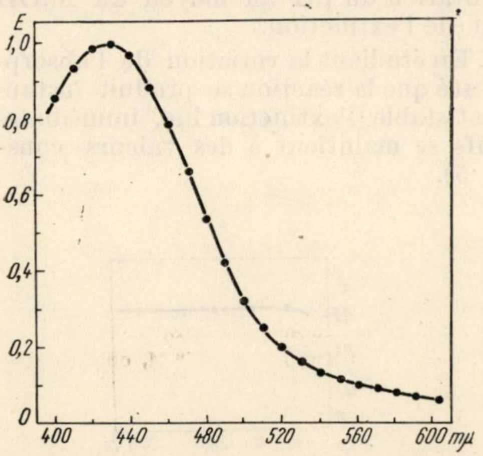
Comme on le voit sur la figure 1, le chrome azurol S présente un maximum à 430 mμ.

Les déterminations effectuées, en visible, sur des preuves mélanges qui contiennent le réactif et les terres rares, indiquent un déplacement du maximum d'absorption vers des longueurs d'onde plus grandes, l'extinction diminuant sensiblement par comparaison à l'extinction du réactif (fig. 2). Les complexes formés par les terres rares avec le chrome azurol S présentent des maxima d'absorption situés, par rapport à l'élément complexé, entre 490—510 mμ à mesure que l'on passe du lanthane au lutétium.

Afin d'obtenir des indications sur le rapport de formation des complexes des terres rares avec le chrome azurol S, on a déterminé les courbes d'absorption, en visible, pour différents rapports $LuCl_3$: CAS. Comme on le voit sur la figure 3, les courbes d'absorption obtenues pour les preuves qui contiennent une quantité de chrome azurol S, inférieure à celle correspondant au rapport de formation $LuCl_3$: CAS 1 : 2, présentent des maxima d'absorption à $\lambda = 510$ mμ (le maximum caractéristique pour le complexe). Les extinctions sont plus grandes, à toutes les longueurs d'onde, quant à la preuve $LuCl_3$: CAS = 1 : 2 (qui comprend la quantité maximum de complexe) et diminuent pour les preuves 4 : 6,5 : 5, 6 : 4, 7 : 3, 8 : 2 à la suite du décroissement de la quantité de complexe. Les courbes d'absorption obtenues pour les preuves qui contiennent une quantité de réactif plus grande que celle qui correspond au rapport $LuCl_3$: CAS = 1 : 2 (3,33 : 6,66), pour les preuves 3 : 7, 2 : 8, 1 : 9, présentent des maxima d'absorption déplacés vers le maximum d'absorption du CAS, étant plus rapprochés de celui-ci à mesure que l'excès de réactif augmente (toutes ces mesures ont été effectuées par comparaison à l'eau).

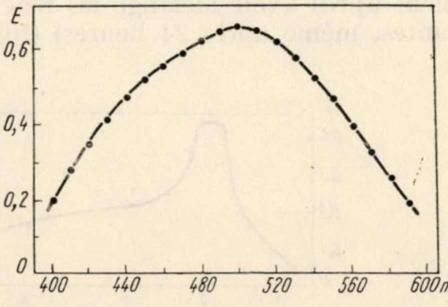
---

[13] S. M. Malat et M. Fenorova, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **24**, 360 (1959).



← Fig. 1. La courbe d'absorption du C.A.S.

Fig. 2. — La courbe d'absorption du complexe $DyCl_3$: C.A.S.



Les données expérimentales exposées ci-dessus indiquent que le rapport de formation du complexe formé dans le système $LnCl_3$: CAS est de 1 : 2.

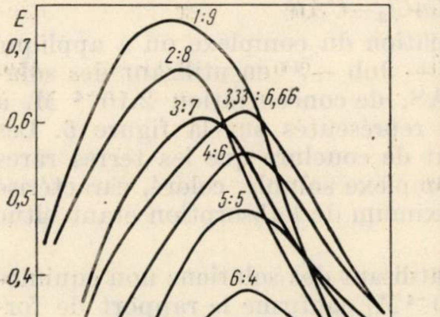


Fig. 3. — Les courbes d'absorption pour les différents rapports $LuCl_3$: CAS.

L'effet du pH a été déterminé lors de l'étude de l'absorption d'une preuve mélange (qui comprend du $LuCl_3$ et du CAS) à différentes valeurs de pH (fig. 4). Les mesures ont été effectuées en utilisant comme preuve témoin la solution de CAS au même pH. Comme on le voit sur la figure, l'absorption est maximum et reste constante au pH = 4,7—5, ce qui prouve que dans le système $LuCl_3$: CAS se forme une seule combination complexe, stable au pH = 4,7 — 5. La diminution du pH, réalisée en ajoutant du HCl dilué, a pour effet la décomposition du complexe et la décoloration de la solution. L'augmentation du pH au moyen du NaOH dilué, conduit aussi au décroissement de l'extinction.

La stabilité en fonction du temps. En étudiant la variation de l'absorption en fonction du temps, on a constaté que la réaction se produit instantanément et que le complexe formé est stable (l'extinction lue, immédiatement après avoir mélangé les réactifs se maintient à des valeurs constantes, même après 24 heures) (fig. 5).

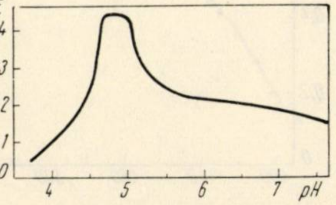


Fig. 4. — La variation de l'absorption du complexe $LuCl_3$: CAS en fonction du pH.

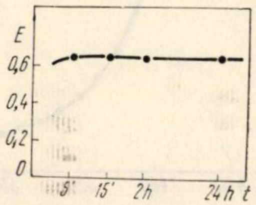


Fig. 5. — La variation de l'absorption en fonction du temps.

L'étude quantitative du système $LnCl_3$—CAS

Afin d'établir le rapport de formation du complexe on a appliqué la méthode des « variations continues » — Job —,[14] en utilisant des solutions équimoléculaires de $LnCl_3$ et CAS, de concentration 2.10^{-4} M, à pH = 4,9. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 6. Les données de la figure 6, nous permettent de conclure que les terres rares forment avec le chrome azurol S un complexe soluble, coloré, caractérisé par le rapport de formation 1 : 2, le maximum de l'absorption étant situé à la fraction molaire de 0,66.

La méthode de Job appliquée en utilisant des solutions non équimolaires (de concentrations 10^{-4} M et 2.10^{-4} M) confirme le rapport de formation 1 : 2 (fig. 7), le maximum d'absorption étant obtenu, dans ce cas, pour la fraction molaire 0,5.

Ce rapport de formation a été vérifié aussi par les résultats obtenus en utilisant la méthode du « rapport molaire ».[15] De cette manière, en travaillant avec des solutions équimolaires de $LnCl_3$ et de CAS de concentration 2.10^{-4} M on constate que l'extinction croît jusqu'au rapport de formation de 1 : 2 (chaque preuve contient 2 ml $LnCl_3$), restant ensuite constante (fig. 8).

En observant la courbe de la variation de l'extinction par rapport à la concentration, on tire la conclusion que la loi de Lambert-Beer est respectée pour les complexes de tous les éléments étudiés (fig. 9). Le chrome azurol S ne peut pas être employé comme réactif en vue de la détermination spectrophotométrique des terres rares, dû au fait qu'il présente le phénomène de l'absorption à toutes les longueurs d'onde où le complexe est coloré.

---

[14] P. Job, *Ann. Chim. (France)*, **9**, 113 (1928).
[15] J. H. Joe et A. L. Jones, *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 111 (1944).

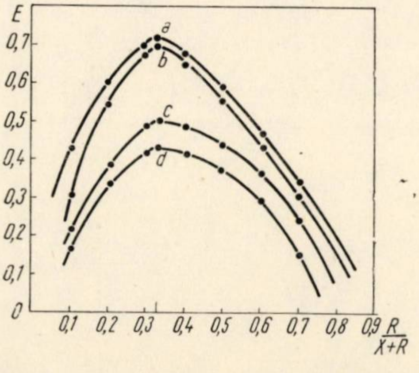


Fig. 6. — La méthode de Job (solutions équimolaires) pour les systèmes : *a*, $LuCl_3$: CAS ; *b*, $DyCl_3$: CAS ; *c*, $CeCl_3$: CAS ; *d*, $LaCl_3$: CAS.

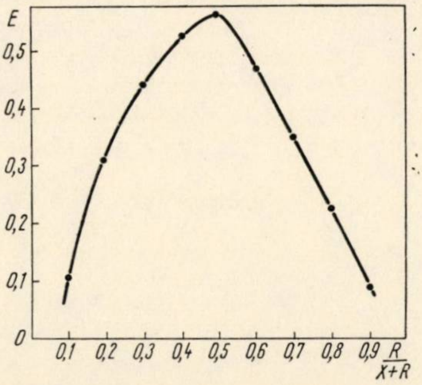


Fig. 7. — La méthode de Job (solutions non équimolaires) pour le système : $DyCl_3 10^{-4}$ M : CAS 2.10^{-4} M

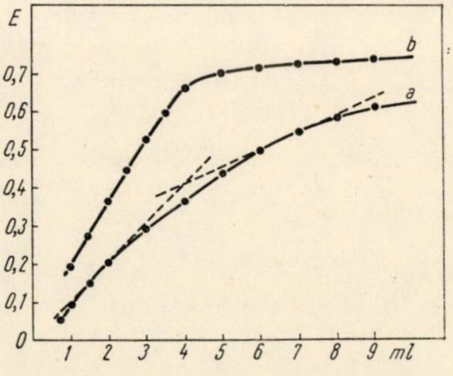


Fig. 8. — La méthode du «rapport molaire» : *a*, Les preuves témoins contiennent la même quantité de CAS ; *b*, Les preuves témoins contiennent la même quantité calculée de CAS.

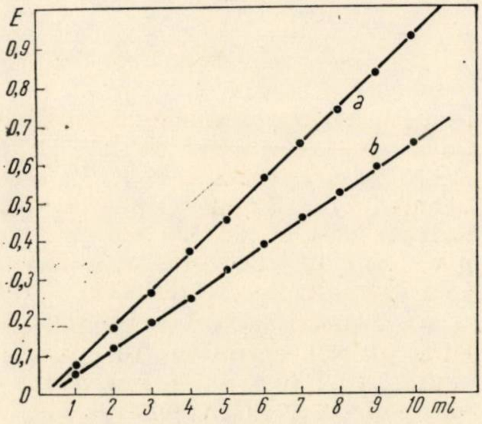


Fig. 9. — La loi Lambert — Beer pour les systèmes : *a*, $LuCl_3$: CAS ; *b*, $LaCl_3$: CAS.

La constante de dissociation a été déterminée seulement pour le complexe $LuCl_3$: CAS par la méthode de Job, en travaillant avec des solutions non équimolaires, de concentrations 10^{-4} M et 2.10^{-4} M et a la valeur de 4.10^{-11}.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 389 – 393 (1967)

ÜBER DIE KINETIK DER THERMISCHEN ZERSETZUNG VON ALKALISCHEN OXALOBERYLLATEN

C. DRĂGULESCU, P. TRIBUNESCU und I. MENESSY
von der Technischen Hochschule, Fakultät für Chemie, Timişoara, str. Bocşei 6

Eingegangen am 11. November 1966

Es wird die Kinetik der thermischen Zersetzungsreaktion der Oxaloberyllate untersucht :

$$Me^{I}_{2}[Be(C_2O_4)_2] = BeO + Me^{I}_{2}C_2O_4 + CO + CO_2$$

$$(Me^{I} = K^{+}, Na^{+}, NH_4^{+})$$

Die Gewichtsveränderung in der Zeit, in welcher die isotherme Zersetzung stattfindet und mit deren Hilfe die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden, wird auf thermogravimetrischem Wege verfolgt. Es werden außerdem die Aktivierungsenergien berechnet, wobei verschiedene Werte für die drei Verbindungen erhalten werden, u.zw. für das Kaliumsalz den kleinsten, für das Ammoniumsalz dagegen den größten Wert.

Die Bildung von Doppeloxalaten des Berylliums und der Alkalimetalle, eigentlich komplexe Oxalate des Berylliums wurde schon seit längerer Zeit im Fachschrifttum beschrieben.[1-3]

In einigen früheren Arbeiten [4-6] haben wir uns mit den Bedingungen, unter denen sich diese Komplexe bilden sowie mit den UR-Spektren, mit der Löslichkeit und dem thermischen Verhalten der Oxaloberyllate des Natriums, Kaliums und Ammoniums beschäftigt. Untersuchungen über die Löslichkeit dieser Verbindungen haben gezeigt, daß Kaliumsalz am wenigsten löslich ist, während das Ammoniumsalz die größte Löslichkeit in dieser Reihe aufweist. Desgleichen konnte beobachtet werden, daß die thermische Stabilität des Kaliumsalzes am größten und die des Ammoniumsalzes am kleinsten ist.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die Kinetik der thermischen Zersetzungsreaktion zu untersuchen, um festzustellen, ob die Zersetzungs-

---

[1] A. Rosenheim und P. Woge, *Z. anorg. allg. Chem.*, **15**, 292 (1897).
[2] G. Wyrouboff, *Bull. Soc. Min.*, **25**, 80 (1902).
[3] V. Caglioti, *Rend. Accad. Napoli*, **33**, 177 (1927).
[4] C. Drăgulescu, P. Tribunescu und I. Menessy, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 407 (1965)
[5] C. Drăgulescu, P. Tribunescu und I. Menessy, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 913 (1965)
[6] C. Drăgulescu, P. Tribunescu und I. Menessy, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baz Cercetări Şti. Timişoara*, **9**, 197 (1962).

geschwindigkeit und vor allem die Werte der Aktivierungsenergie dieselbe Regelmäßigkeit aufweisen.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen zeigen, daß die thermische Zersetzung dieser drei Oxaloberyllate zwischen 250° und 350° in zwei Etappen stattfindet. Die erste entspricht der Umwandlung:

$$Me_2[Be(C_2O_4)_2] = Me_2C_2O_4 + BeO + CO + CO_2$$

und die zweite der Zersetzung des Alkalioxalates:

$$Me_2C_2O_4 = Me_2CO_3 + CO$$

Die erste Etappe ist bei dem Kalium- und dem Natriumsalz deutlich zu beobachten, während sie beim Ammoniumsalz nur bei Erwärmungsgeschwindigkeiten unter 5° min erkennbar ist, wobei das $(NH_4)_2CO_3$ sich nicht bildet.

Infolge der Bildung einer Gasphase ($CO + CO_2$) treten bei der thermischen Zersetzung der Oxaloberyllate bedeutende Gewichtsverluste der kondensierten Phase auf, so daß die Kinetik der Zersetzung mit Hilfe der thermogravimetrischen Methode verfolgt werden kann.

EXPERIMENTELLES

Die untersuchten Verbindungen wurden bei 120° getrocknet, zerkleinert und gesiebt, wobei eine Korngröße von 0,1—0,16 mm erhalten wurde. Die Gewichtsveränderungen der, bei konstanter Temperatur der Zersetzung unterworfenen Substanz, wurden mit Hilfe einer thermogravimetrischen Waage verfolgt. Es wurde mit Proben von 0,1 g gearbeitet.

Bei der Deutung der Meßwerte wurde die Tatsache berücksichtigt, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit der festen Stoffe unter Bildung einer Gasphase proportional mit der Kornoberfläche der der Zersetzung unterworfenen Substanz ist,[7,8] so daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$-\frac{dm}{dt} = k.s$$

die durch entsprechende Substitutionen und durch Integration folgende Form annimmt:

$$m^{1/3} = m_0^{1/3} - k'.t$$

In dieser Gleichung, die die lineare Abhängigkeit zwischen der Kubikwurzel der der Zersetzung unterworfenen Stoffmasse und der Reaktionszeit t anzeigt, bedeutet k' eine mit der Geschwindigkeitskonstante k proportionale Konstante.

Um Angaben über die erste Etappe des Prozesses zu erhalten, das heißt über die Zersetzung des Oxaloberylliumkomplexes, wurde in der Darstellung von $m^{1/3}$ in Abhängigkeit von der Zeit nur die erste Stufe in Betracht gezogen. Der Beginn des zweiten Prozesses ist durch eine Veränderung des Kurvenverlaufs gekennzeichnet.

---

[7] O. Kadlets und M. M. Dubinin, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, **9**, 1031 (1958).

[8] S. Roginsky und O. Tode, *Acta Physikokhimika U.S.S.R.*, **13**, 803 (1940).

ZERSETZUNG VON $K_2[Be(C_2O_4)_2]$

Das Kaliumsalz des Oxaloberylliumkomplexes kristallisiert im monoklinen System — wie übrigens auch die beiden anderen Salze — und enthält kein Kristallwasser. Die Kinetik der thermischen Zersetzung wurde isotherm bei Temperaturen von 638° bis 663° K verfolgt. In diesem Temperaturbereich findet die Reaktion mit einer meßbaren Geschwindigkeit statt und kann leicht verfolgt werden.

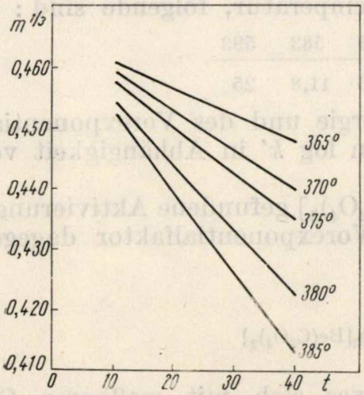


Abb. 1. — Zersetzungsisothermen von $K_2[Be(C_2O_4)_2]$.

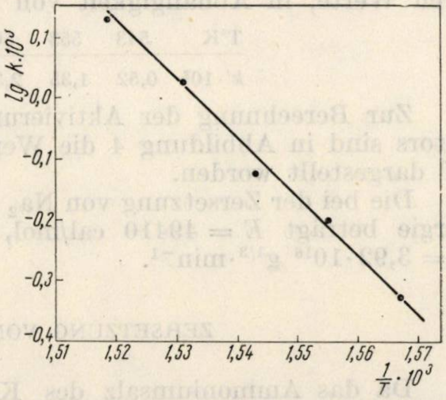


Abb. 2. — Temperaturabhängigkeit von log k' für den Zersetzungsprozeß von $K_2[Be(C_2O_4)_2]$.

In Abbildung 1 wurden die Versuchsergebnisse $m^{1/3}$ in Abhängigkeit von der Erwärmungszeit dargestellt, wobei für jede Temperatur die entsprechenden Geraden erhalten wurden. Aus der Neigung einer jeden Geraden wurden für die Konstanten k' folgende Werte berechnet :

T°K	638	643	648	653	658	663
$k'\cdot 10^3$	0,42	0,63	0,75	1,06	1,30	3,50

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie wurden in Abbildung 2 die Werte von log k' in Abhängigkeit von $1/T$ dargestellt, woraus ersichtlich ist, daß die berechneten Werte — innerhalb der Fehlergrenzen der Versuchsergebnisse — gemäß dem Gesetz von Arrhenius eine Gerade bilden. Aus der Neigung der Geraden wurde die Aktivierungsenergie des Prozesses $E = 44600$ cal/mol berechnet. Aus der Ordinate beim Koordinatennullpunkt wurde der Vorexponentialfaktor $A' = 8{,}93 . 10^{11}$ $g^{1/3}$ min^{-1} erhalten, der mit dem Vorexponentialfaktor der Arheniusschen Gleichung proportional ist.

ZERSETZUNG VON $Na_2[Be(C_2O_4)_2]$

Da das Natriumsalz des Oxaloberylliumkomplexes gewöhnlich mit einem Wassermolekül kristallisiert, wurde, um das wasserfreie Salz zu erhalten, das Kristallhydrat vorher bei einer Temperatur von 120° bis zu konstantem Gewicht erhitzt. Aus dem Thermogramm des Kristallhydrats ist ersichtlich, daß bei dieser Temperatur die Dehydratation vollständig ist.

Die Kinetik des thermischen Zersetzungsprozesses des wasserfreien Salzes $Na_2 [Be(C_2O_4)_2]$ wurde in einem Temperaturbereich von 543–593° K verfolgt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt worden, wobei die betreffenden Isothermen erhalten wurden.

Aus der Neigung der Geraden wurden die Konstanten k' berechnet, deren Werte, in Abhängigkeit von der Temperatur, folgende sind:

T°K	543	553	563	573	583	593
$k' \cdot 10^3$	0,52	1,35	2,30	6,40	11,8	25

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie und des Vorexponentialfaktors sind in Abbildung 4 die Werte von log k' in Abhängigkeit von $1/T$ dargestellt worden.

Die bei der Zersetzung von $Na_2 [Be(C_2O_4)_2]$ gefundene Aktivierungsenergie beträgt $E = 49410$ cal/mol, der Vorexponentialfaktor dagegen $A' = 3{,}92 \cdot 10^{16}$ $g^{1/3} \cdot min^{-1}$.

ZERSETZUNG VON $(NH_4)_2[Be(C_2O_4)_2]$

Da das Ammoniumsalz des Komplexes sich mit meßbarer Geschwindigkeit bei einer niedrigeren Temperatur als die beiden anderen Verbindungen zersetzt, wurde die Kinetik des Zersetzungsprozesses zwischen 503° und 548° K verfolgt.

In Abbildung 5 sind die Werte $m^{1/3}$ in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt worden, wobei ebenfalls Isotherme erhalten wurden. Aus der Neigung einer jeden Geraden wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die betreffenden Arbeitstemperaturen berechnet und folgende Werte erhalten:

T°K	503	508	513	523	538	548
$k' \cdot 10^3$	0,32	0,85	1,45	3,80	25	50

Die Aktivierungsenergie $E = 53070$ cal/mol und der Vorexponentialfaktor $A' = 7{,}31 . 10^{19}$ $g^{1/3}$ min^{-1} wurde mit Hilfe obiger in Abbildung 6 dargestellten Daten berechnet.

Wie aus den Daten der vorliegenden Arbeit ersichtlich ist, sind die Aktivierungsenergien bei der Zersetzung der Oxaloberyllate von der Natur des äußeren Kations abhängig. Dabei wird für das Kaliumsalz ein Kleinstwert erhalten. Eigentlich war das Gegenteil zu erwarten, da das Kaliumsalz sich mit einer meßbaren Geschwindigkeit bei einer höheren Temperatur als das Ammoniumsalz und sogar als das Natriumsalz zersetzt.

Eine eingehendere Besprechung der Werte der Aktivierungsenergie bei der Zersetzung dieser drei Verbindungen könnte nur in dem Falle stattfinden, wenn diese in demselben Temperaturbereich liegen würden. In unserem Fall hingegen wurden die Aktivierungsenergien für das Ammoniumsalz zwischen 503° und 548° K, für das Natriumsalz zwischen 543° und 593° K und für das Kaliumsalz zwischen 638° und 663° K bestimmt.

Große Unterschiede sind bei den Vorexponentialfaktoren A' zu beobachten, die von $8{,}93 . 10^{11} g^{1/3}$ min^{-1} für das Kaliumsalz bis zu $3{,}92 . 10^{16}$ für das Natriumsalz und $7{,}31 . 10^{19} g^{1/3}$ min^{-1} für das Ammoniumsalz ansteigen. Diese Unterschiede sind eine Folge der verschiedenen Zersetzungsgeschwindigkeiten, die bei diesen drei Verbindungen beobachtet worden sind. Es muß hervorgehoben werden, daß die Werte dieser Aktivierungsenergien mit den Aktivierungsenergien bei der thermischen Zersetzung der einfachen Oxalate einiger Seltener Erden vergleichbar sind. [9]

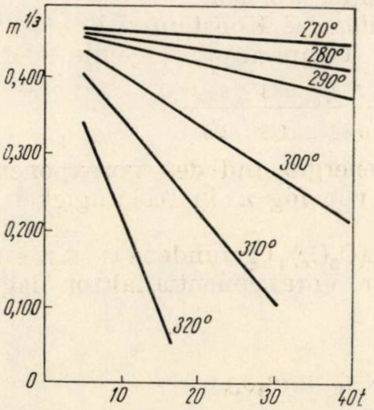


Abb. 3. — Zersetzungsisothermen von $Na_2[Be(C_2O_4)_2]$.

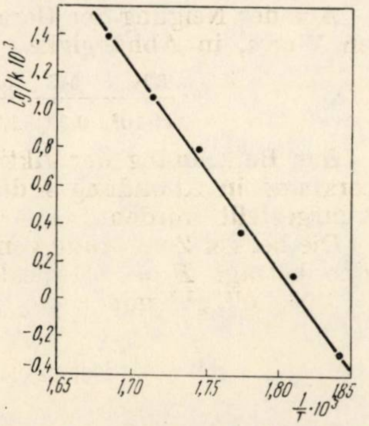


Abb. 4. — Temperaturabhängigkeit von log k' für den Zersetzungsprozeß von $Na_2[Be(C_2O_4)_2]$.

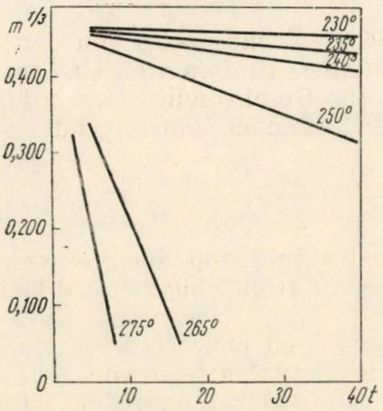


Abb. 5. — Zersetzungsisothermen von $(NH_4)_2[Be(C_2O_4)_2]$.

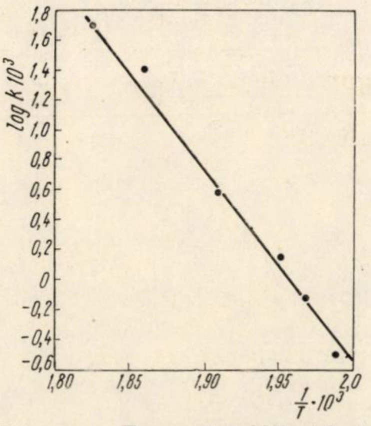


Abb. 6. — Temperaturabhängigkeit von log k' für den Zersetzungsprozeß von $(NH_4)_2[Be(C_2O_4)_2]$.

Das von uns gefundene Zersetzungsschema der Oxaloberyllate kann einerseits durch die größere Stabilität der Alkalioxalate und anderseits durch die Unbeständigkeit von BeC_2O_4 erklärt werden, welches nicht einmal bei der Dehydratation des Trihydrats $BeC_2O_4 . 3H_2O$ als Zwischenprodukt auftritt. [10, 11]

---

[9] R. P. Agarwala und M. C. Naik, *Analyt. Chim. Acta*, **24**, 128 (1961).

[10] E. L. Hanner, L. A. Hariss, U. S. At. Energ. Comm. ORNL — 3183 (1961); *Chem. Abstr.*, **56**, 5614 (1962).

[11] R. C. Rau, *Adv. X-Ray Anal.*, **4**, 19 (1961); *Chem. Abstr.*, **57**, 2948 (1962).

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 395 – 400 (1967)

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES HEXATHIOCYANATO-CHROM(III)-IONS. VI*

NEUE RHODANILATÄHNLICHE VERBINDUNGEN MIT *p*-ANISIDIN

ION GĂNESCU und CSABA VÁRHELYI

aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Babeş-Bolyai Universität Cluj
und vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Pädagogischen Hochschule Craiova

Eingegangen am 28. Oktober 1966

Es wurde ein rhodanilatähnliches Komplexanion : $[Cr(NCS)_4(p\text{-}Anisidin)_2]$ durch eine Substitutionsreaktion aus $K_3[Cr(NCS)_6]$ und *p*-Anisidin erhalten. Die Herstellung von 12 Salzen mit den Chlorhydraten einiger aromatischer und heterocyclischer Amine bestätigt die Zusammensetzung des obenerwähnten Komplexanions. Die thermische Stabilität und der Mechanismus des Pyrolysenvorganges wurde auf thermogravimetrischem Wege untersucht. Für die Aufklärung einiger Strukturfragen wurden auch spektrophotometrische Untersuchungen im UV- und IR-Bereich des Spektrums durchgeführt.

Beim Austauschen der NCS-Atomgruppen mit ein- und zweizähnigen, neutralen Komplexbildnern in dem $[Cr(NCS)_6]^{-3}$-ion, kann man Komplexanionen und -kationen, als auch Nichtelektrolyte nach der Werner-Miolatischen Übergangsreihe erhalten : $[Cr(NCS)_6]^{-3}$, $[CrA(NCS)_5]^{-2}$, $[CrA_2(NCS)_4]^-$, oder $[CrAA'(NCS)_4]^-$, $[CrA_3(NCS)_3]$, $[CrA_4(NCS)_2]^+$, oder $[CrAA'_2(NCS)_2]^+$, $[CrA_5NCS]^{+2}$, $[CrA_6]^{+3}$ oder $[CrAA'_3]^{+3}$, wo „A" ein einzähniger, neutraler Ligand, wie H_2O, NH_3, Py, oder andere Amine, Phosphine, usw., „AA'" ein zweizähniger Ligand, wie Äthylendiamin, Propylendiamin ist. [1–3]

Von diesen Verbindungstypen sind die Derivate der zweibasischen Säuren : $H_2[CrA(NCS)_5]$ völlig unbekannt. Von der $H[CrA_2(NCS)_4]$-Klasse wurden einige wichtige Verbindungen, wie das Reineckesalz : $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]\cdot H_2O$, [4–5] das Ammoniumrhodanilat : $NH_4[Cr(Anilin)_2(NCS)_4]\cdot H_2O$ [6] und einige Pyridinderivate, wie $PyH\,.\,[Cr(Py)_2(NCS)_4]$ [7]

---

* V. Mitt. I. Gănescu, *Studia Univ. Babeş Bolyai, Chem.* (1967) im Druck.

[1] N. Bjerrum, *Z. anorg. allg. Chem.*, **119**, 179 (1921).

[2] J. T. Hougen, K. Schlug und E. L. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 519 (1957).

[3] K. Issleib und K. Tzschach, *Z. anorg. allg. Chem.*, **297**, 121 (1958).

[4] A. Reinecke, *Liebigs Ann. Chem.*, **126**, 114 (1863).

[5] O. Nordenskjöld, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1**, 126 (1892).

[6] M. Bergmann, *J. biol. Chem.*, **110**, 476 (1935).

P. Pfeiffer und W. Osann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **39**, 2121 (1906).

erhalten. Von diesen Verbindungen hatte das Reineckesalz in der Analyse von Metallen, Legierungen, Arzneimitteln (organische N-Basen) und biologischem Material eine vielfache Anwendbarkeit.[8-10]

Es wurden auch andere Vertreter der obenerwähnten Werner-Miolatischen Übergangsreihe dargestellt und charakterisiert.

Pfeiffer und Mitarb. [11-12] erhielten 1,6-$[Cr(en)_2(NCS)_2]NCS$, $[Cr(pn)_2(NCS)_2]NCS$ und auch die Luteosalze : $[Cr(en)_3](NCS)_3$ und $[Cr(pn)_3](NCS)_3$.

Das von Bergmann [6] entdeckte Ammoniumrhodanilat enthält zwei Anilinmoleküle in der inneren Koordinationssphäre des Chrom(III)-rhodanatokomplexions. Da das Anilin eine schwache organische Base, mit p_K-Wert 10 ist, ist es theoretisch möglich auch eine Reihe von rhodanilatähnlichen Verbindungen mit primären aromatischen Aminen mit p_K-Werten 9—11, z.B. die isomeren Toluidine, Anisidine, Phenetidine, usw. zu erhalten.

In vorliegender Mitteilung werden die Amin.H[Cr(*p*-Anisidin)$_2$ $(NCS)_4$]-Verbindungen beschrieben. Als Ausgangsmaterial für die Synthese diente das *p*-Anisidin.H[Cr(*p*-Anisidin)$_2(NCS)_4$], welches sich aus entwässertem $K_3[Cr(NCS)_6]$ und überschüssigem *p*-Anisidin, ohne Verwendung eines Lösungsmittels bei Wasserbadtemperatur, nach der Gleichung :

$$[Cr(NCS)_6]^{-3} + 2p\text{-Anisidin} = [Cr(p\text{-Anisidin})_2(NCS)_4]^- + 2NCS^- \qquad (I)$$

bildet.

12 neue Salze mit organischen N-Basen wurden aus den wässerigen Chlorhydratlösungen folgender Basen : Pyridin, 2-Aminopyridin, Picolin, 2, 6-Lutidin, 2, 4, 6-Collidin, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin, Acridin, *o*-Phenantrolin, α, α' Dipyridyl, *o*-Oxychinolin, durch doppelte Umsetzung mit alkoholischer *p*-Anisidin.H[Cr(*p*-Anisidin)$_2(NCS)_4$]-Lösung erhalten. Ebenso wurden durch doppelte Umsetzung mit NH_4.Cl-, $CdCl_2$- und $NiCl_2$-Lösungen NH_4[Cr(*p*-Anisidin)$_2(NCS)_4$], Cd[Cr(*p*-Anisidin)$_2(NCS)_4]_2$ und Ni[Cr(*p*-Anisidin)$_2(NCS)_4]_2$ hergestellt.

Mit Hilfe von thermogravimetrischen Untersuchungen konnten die thermischen Stabilitätsbereiche der Substanzen bestimmt und Daten hinsichtlich des Mechanismus des Pyrolysevorganges erhalten werden.

Krausz und Kovács [13] und Boda und Mitarb.[14] haben festgestellt, daß bei der Thermolyse des Reineckesalzes und der Reineckate der N-Basen die freie Säure : $H[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$ und $Cr(NCS)_3$ als Abbauzwischenprodukte nach den folgenden Gleichungen auftreten :

$$\text{Amin.H}\,[Cr\,(NH_3)_2(NCS)_4] = \text{Amin} + H\,[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \qquad (II)$$

$$H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] = Cr(NCS)_3 + HCNS + 2\ NH_3 \qquad (III)$$

Es ist wahrscheinlich, daß auch im Falle der Amin.H[Cr(*p*-Anisidin)$_2(NCS)_4$]-salze, in der ersten Phase der Pyrolyse unter einem endo-

---

[8] P. Duquenois und M. Faller, *Bull. Soc. chim. France*, **5**, **1**, 998 (1939).

[9] P. Spacu, E. Rădulescu und C. Iancu, *Anal. Univ. Buc.*, **16**, 67 (1957).

[10] P. Spacu, I. Albescu und C. Gheorghiu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **6**, 565 (1958).

[11] P. Pfeiffer und M. Haimann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **36**, 1063 (1903).

[12] P. Pfeiffer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **29**, 107 (1902).

[13] P. J. Krausz und J. Kovács, *Ann. Univ. Sci. Budapestinensis de R. Eötvös nom. Sect. chim.*, **4**, 37 (1962).

[14] G. Boda, Cs. Várhelyi und A. Mostis, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **10** (2) 63 (1965).

thermischen Prozeß, die Basen der äußeren Koordinationssphäre in Freiheit gesetzt werden (II). Die so entstandene freie Säure zerfällt dann in kurzer Zeit, eventuell sofort, entsprechend Gleichung III.

Die Bildung der freien Säure : $H[Cr(p\text{-Anisidin})_2(NCS)_4]$ als Abbauzwischenprodukt der Pyrolyse konnte mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse nicht bestätigt werden. Da der thermische Abbau dieser Verbindungen, ein sehr komplizierter Vorgang ist, stehen in den meisten Fällen die berechneten und die gefundenen $H[Cr(p\text{-Anisidin})_2(NCS)_4]$-Mengen nicht in gutem Einklang (um 200°).

Der zweite Inflexionspunkt der thermogravimetrischen Kurven um 390—410° entspricht — bei flüchtigeren Aminderivaten — dem Additionsprodukt : $Cr(NCS)_3.p$-Anisidin, dessen thermischer Zerfall in Luftatmosphäre über $(CrNCS)_3$ zu Cr_2O_3 führt. Die Bildung von $Cr(NCS)_3$ ist hier viel weniger gut ausgeprägt als im Falle der Pyrolyse von Reineckaten der N-Basen.[14]

Das Endprodukt der Thermolyse der Amin.$H[Cr(p\text{-Anisidin})_2(NCS)_4]$-salze ist in allen Fällen das grüne Cr_2O_3, welches bei 650—700° in stöchiometrischen Verhältnissen entsteht.

Der thermische Stabilitätsbereich der Verbindungen ist von der Natur des in der äußeren Koordinationssphäre gebundenen Amins beeinflußt (Zersetzungstemperaturen : 150—200°).

Die Amin.$H[Cr(p\text{-Anisidin})_2(NCS)_4]$-salze mit farblosen N-Basen sind rotviolette kristallinische Substanzen. Der Austausch von zwei NCS-Gruppen im$[Cr(NCS)]^{-3}$ mit p-Anisidin verursacht eine Verschiebung der Farbe von blauviolett nach rotviolett.

Der Vergleich der von Chamberlain und Bailar[15] und Fujita und Mitarb.[16] untersuchten IR-Spektrogramme der $[Cr(en)_2(NCS)_2]NO_3$ und $[Cr(NH_3)_5NCS](NO_3)_2$ mit dem Ultrarotspektrum des $Ni[Cr(p\text{-Anisidin})_2(NCS)_4]_2$ zeigt, daß die Valenzschwingungsfrequenzen der $\nu_{C\equiv N}$- und ν_{C-S}-Bindung der NCS-Gruppe durch den Koordinationseffekt nur sehr wenig beeinflußt sind.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

p-*Anisidin.H*[*Cr(*p-*Anisidin)*$_2$*(NCS)*$_4$]-*Lösung*

In einem mit Korkstopfen versehenen Erlenmeyerkolben werden 0,1 mol entwässertes $K_3[Cr(NCS)_6]$ (60 g) und 0,6 mol p-Anisidin (75 g) innig vermischt und etwa 4—5 Std. auf dem Wasserbade unter mehrmaligem Umschütteln erhitzt, wodurch die anfangs blauviolette Farbe der Masse in eine dunkelrote übergeht. Um das Produkt von dem entstehendem KCNS und von dem überschüssigen $K_3[Cr(NCS)_6]$ zu befreien, wird nach Abkühlen mit Wasser behandelt. Der rückständige Brei wird in 500 ml Äthanol gelöst und rasch zu den Umsetzungsreaktionen verwendet. Je 50 ml von dieser Stammlösung enthalten 10 mmol p-Anisidin.$H[Cr(p\text{-Anisidin})_2(NCS)_4]$.

---

[15] M. Chamberlain und J. C. Bailar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6412 (1959).

[16] Y. Fujita, K. Nakamoto und M. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3295 (1956).

Amin.H[Cr (p-*Anisidin)$_2$(NCS)$_4$]-Verbindungen*

Allgemeine Darstellungsmethode : Je 20 mmol von Aminen werden mit 10 ml konz. Salzsäure behandelt und das entstandene Aminchlorhydrat in 80—100 ml Wasser gelöst. Diese saure Flüssigkeit wird mit 50 ml *p*-Anisidin.H[Cr(*p*-Anisidin)$_2$(NCS)$_4$]-stammlösung tropfenweise versetzt. Nach 15—30 min Stehenlassen wird die ausgeschiedene krist. Masse auf einer Nutsche abgesaugt, dreimal mit wenig Wasser ausgewaschen, dann bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet.

Die Formeln, Molekulargewichte, die Ausbeuten der Synthesen, die chemischen Analysendaten und die Löslichkeit der 12 neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Neue Reineckesalz-Analoga mit *p*-Anisidin

Nr.	Verbindung	Mol.-Gew.	Ausbeute in g (% d.Th.)	Charakteristik	Löslichkeit (Mol/l)	Analyse	
						Ber.	*Gef.*
1	Pyridin.HRein*	610,7	4,5 73	Rotviolette, unregelmäßige, lange Prismen	$1,1.10^{-3}$	Cr 8,51 S 21,10	8,50 20,93
2	2-Aminopyridin. HRein	625,7	3,5 56	Rhomboedrische, rotviolette Prismen	$2,1.10^{-3}$	Cr 8,31 S 20,49	8,34 20,28
3	Picolin.HRein	624,7	3,5 56	Rotviolette, lange Prismen	$2,7.10^{-3}$	Cr 8,32 S 20,49	8,46 20,52
4	2,6-Lutidin.HRein	638	4,75 74	Große, rhomboedrische, rotviolette Prismen	$1,1.10^{-3}$	Cr 8,14 S 19,96	8,10 20,07
5	2,4,6-Collidin. HRein	652,8	4,2 64	Unregelmäßige, rotviolette Prismen	$2,7.10^{-3}$	Cr 7,96 S 19,61	7,70 19,64
6	Chinolin.HRein	660,8	3,5 62	Lange, rhomboedrische Prismen	1.10^{-3}	Cr 7,87 S 19,40	7,89 19,33
7	Isochinolin.HRein	660,8	3,5 62	Dicke, rotviolette Prismen	1.10^{-3}	Cr 7,87 S 19,40	7,91 19,44
8	Chinaldin.HRein	674,8	3,75 55	Unregelmäßige, rotviolette Prismen	1.10^{-3}	Cr 7,70 S 19,00	7,73 19,12
9	Acridin.HRein	710,8	4,0 56	Goldfarbige Platten	$4,1.10^{-4}$	Cr 7,31 S 18,04	7,39 17,92
10	*o*-Phenantrolin. HRein	711,8	4,2 58	Unregelmäßige, rotviolette Platten	$4,1.10^{-4}$	Cr 7,30 S 18,01	7,33 18,10
11	Dipyridyl.HRein	687,8	3,5 51	Rotviolette Platten	4.10^{-4}	Cr 7,56 S 18,64	7,66 18,45
12	*o*-Oxychinolin. HRein	676,8	4,7 69,5	Gelbrote Tafeln	1.10^{-3}	Cr 7,68 S 18,91	7,74 18,42

* „HRein" = H[Cr(NCS)$_4$(*p*-Anisidin)$_2$]

Der Chromgehalt der Proben wurde auf jodometrischem Wege, der Thiocyangehalt gravimetrisch als BaSO$_4$ bestimmt.

Die Löslichkeit der Substanzen im Wasser bei Zimmertemperatur (21—22°) wurde auf jodometrischem Wege bestimmt.

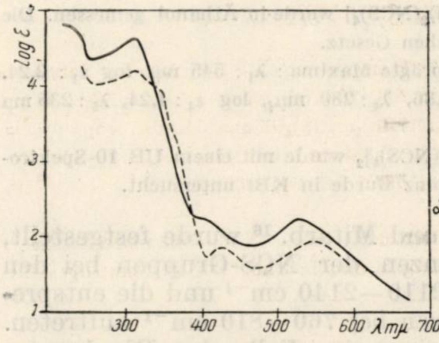


Abb. 1. — Absorptionsspektren von :
—— Py H $[Cr(NCS)_4(p\text{-Anisidin})_2]$;
……… K_3 $[Cr(NCS)_6]$.

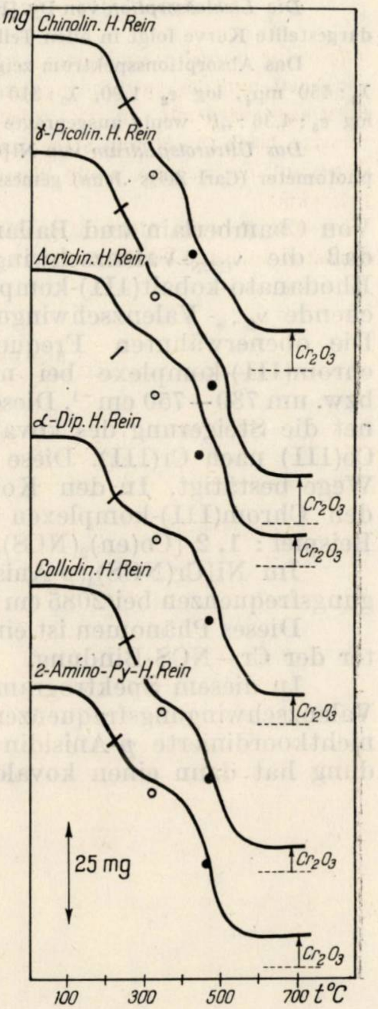


Abb. 3. — Thermogravimetrische Kurven von einigen Amin.H$[Cr(NCS)_4(p\text{-Anisidin})_2]$-Verbindungen →
/, die berechnete Menge von H$[Cr(NCS)_4(p\text{-Anisidin})_2]$; ○, die berechnete Menge von $Cr(NCS)_3$. *p*-Anisidin ; ●, die berechnete Menge von $Cr(NCS)_3$; ↑, die gefundene Menge von Cr_2O_3 ; „HRein" = H $[Cr(NCS)_4(p\text{-Anisidin})_2]$.

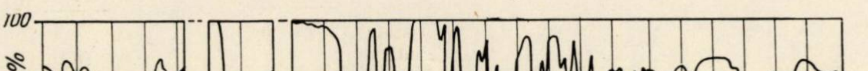


Abb. 6. — Ultrarotspektrum von Ni $[Cr(NCSS)_4(p.\text{Anisidin})_2]_2$.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 395–400 (1967).

Die Lichtabsorption von Py. [H Cr(p-Anisidin)$_2$(NCS)$_4$] wurde in Äthanol gemessen. Die dargestellte Kurve folgt in allen Teilen dem Beerschen Gesetz.

Das Absorptionsspektrum zeigt 3 gut ausgeprägte Maxima : λ_1 : 545 mμ, log ε_1 : 2,24, λ_2 : 450 mμ_i, log ε_2 : 1,90, λ_3 : 310 mμ, log ε_3 : 4,36, λ_4 : 280 mμ_i, log ε_4 : 4,24, λ_5 : 235 mμ log ε_5 : 4,36 : „i" wenig ausgeprägte Maxima.

Das Ultrarotspektrum von Ni[Cr(p-Anisidin)$_2$(NCS)$_4$]$_2$ wurde mit einem UR 10-Spektrophotometer (Carl Zeiss Jena) gemessen. Die Substanz wurde in KBr untersucht.

Von Chamberlain und Bailar, [15] Fujita und Mitarb. [16] wurde festgestellt, daß die $\nu_{C\equiv N}$-Valenzschwingungsfrequenzen der NCS-Gruppen bei den Rhodanato-kobalt(III)-komplexen um 2110—2140 cm^{-1} und die entsprechende ν_{C-S}- Valenzschwingungsfrequenzen bei 760—810 cm^{-1} auftreten. Die obenerwähnten Frequenzen erscheinen im Falle der Rhodanato-chrom(III)-komplexe bei niederen Werten, d.h. um 2060—2080 cm^{-1}, bzw. um 730—750 cm^{-1}. Diese Verschiebung nach niederen Werten bezeichnet die Steigerung des kovalenten Charakters der Me—NCS-Bindung von Co(III) nach Cr(III). Diese Erscheinung wurde auch auf präparativem Wege bestätigt. In den Kobalt(III)-komplexen sind höchstens zwei-, in den Chrom(III)-komplexen aber sechs NCS-Gruppen gebunden (zum Beispiel : 1, 2-[Co(en)$_2$(NCS)$_2$]$^+$ und [Cr(NCS)$_6$]$^{3-}$).

Im Ni[Cr(NCS)$_4$(p-Anisidin)$_2$]$_2$ erscheinen die $\nu_{C\equiv N}$-Valenzschwingungsfrequenzen bei 2085 cm^{-1} und die ν_{C-S}-Frequenzen bei 735, 765 cm^{-1}.

Dieses Phänomen ist ein direkter Beweis für den kovalenten Charakter der Cr—NCS-Bindung.

In diesem Spektrogramm werden bei 3198 und 3122 cm^{-1} die ν_{N-H}-Valenzschwingungsfrequenzen beobachtet (Verschiebung gegen das freie, nichtkoordinierte p-Anisidin um 150—200 cm^{-1}) ; die Co—N(Amin)-Bindung hat dann einen kovalenten Charakter.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 401 – 406 (1967)

PARTIELLE METHANOXYDATION DURCH INITIIEREN MIT OZON. V

BEITRÄGE ZUR STRUKTURBESTIMMUNG DES BEI DEN ELEKTRISCHEN DUNKELENTLADUNGEN GEBILDETEN FESTEN PEROXIDS

IOAN VODNÁR und GÉZA J. KULCSÁR

vom Lehrstuhl für Allgemeine Chemische Technologie der „Babeş-Bolyai" Universität, Cluj, str. Arany Ianoş 11

Eingegangen am 6. Juni 1966, in durchgesehener Fassung am 20. Dezember 1966

Bei der Methanoxydation mit Sauerstoff und Ozon im elektrischen Felde von der Spannung über 10 kV wird die Bildung eines unbeständigen Nebenproduktes — einer kristallinen, nadelförmigen Substanz — beobachtet. Auf Grund der analytischen Untersuchungen und des Vergleiches des IR-Spektrums der Substanz mit dem des Hydroxy-dimethylperoxids, des Bis-(methylperoxy)-methans und des Hydroxymethyl-tert.butyl-peroxids (von Schubert angegeben) wird geschlossen, daß diese Verbindung Bis-(methylperoxy)-methan ist.

Wegen ihrer großen ökonomischen Bedeutung ist die Darstellung der sauerstoffhaltigen Methanderivate Gegenstand vieler Studien und Patente. Die Klärung der Reaktionsmechanismen der Methanoxydation ist ein Forschungsgebiet in welches man viel Mühe gelegt hat.

Brewer und Kueck,[1] die Methan im Gemisch mit Sauerstoff (1 : 2) unter Einwirkung von warmen elektrischen Entladungen oxydierten, haben als Endprodukt bloß Wasser und CO_2 erhalten. In analoger Weise hat sich ein Gemisch von Methan und Sauerstoff unter Einwirkung der α-Teilchen[2] und Elektronen von großer Geschwindigkeit[3] verhalten.

Wheeler und Blair,[4] die die Methanoxydation mit Sauerstoff unter Einwirkung von elektrischen Entladungen untersuchten, haben unter den Reaktionsprodukten auch Formaldehyd und Ameisensäure gefunden. Durch Zusatz von Ammoniak zum Reaktionsgemisch ist der Gehalt an Ameisensäure beträchtlich gestiegen, auf die Konversion des Methans zu Formaldehyd hat aber Ammoniak keinen Einfluß.[5]

---

[1] A. K. BREWER und P. D. KUFCK, *J. Phys. Chem.*, **35**, 1293 (1931).

[2] S. K. LIND und D. C. BARDWELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 2335 (1926).

[3] J. C. MC LENNAN und J. V. S. GLASS, *Canad. J. Res.*, **3**, 241 (1930).

[4] T. S. WHEELER und E. W. BLAIR, *J. Soc. Chem. Ind.*, **41**, 331 T (1922).

[5] E. BERL und H. FISCHER, *Angew. Chem.*, **36**, 297 (1923).

Bei der Oxydation der mit Luft gemischten Naturgase unter Einwirkung der stillen elektrischen Entladungen hat Elworthy [6] ein Gemisch der Oxydationsprodukte — eine viskose Flüssigkeit — erhalten, welche Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure, polymerisierte Aldehyde und harzartige Substanzen enthielt.

Briner und Hoefer [7] haben die Oxydation vom Methan, Propan und Butan im Gemisch mit Sauerstoff unter Einwirkung des elektrischen Stromes von hoher Frequenz (10 MHz) und unter niedrigerem Druck als der atmosphärische untersucht. Die Reaktionsprodukte waren Formaldehyd, Ameisensäure und Kohlendioxid.

Bei der Zimmertemperatur reagiert Methan mit Ozon schwer, die Oxydationsprodukte (Formaldehyd und Ameisensäure) bilden sich in relativ größeren Mengen erst bei Temperaturen über 100°.[8]

C. C. Schubert und R. N. Pease [9–11] haben als erste die Bildung des Methanols bei der Oxydation mit Ozon festgestellt. Die Tatsache, daß die früheren Autoren die Anwesenheit des Methanols unter den Reaktionsprodukten nicht feststellen konnten, ist mit der größeren Oxydationgeschwindigkeit des Methanols in Formaldehyd bzw. Ameisensäure, als die Geschwindigkeit der Methanoxydation in Methanol zu erklären.

Wie aus obigen Daten hervorgeht, hat von den angegebenen Autoren keiner die Bildung von organischen Peroxiden im Falle der Methanoxydation unter Einwirkung der elektrischen Entladungen festgestellt.

In unseren Arbeiten,[12–14] deren Gegenstand das Studium der Bildung des Formaldehydes durch partielle Methanoxydation unter Einwirkung der elektrischen Dunkelentladungen war, hat man festgestellt, daß neben Formaldehyd und Ameisensäure auch variable Mengen peroxidischer Produkte entstehen.

Um die Konzentration der Peroxide und anderer Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Oberfläche des Gefäßes zu verfolgen, hat man die partielle Methanoxydation in Anwesenheit von Ozon in Glasgefäßen von verschiedener Qualität untersucht, wobei die Ozonkonzentration geändert und bei verschiedenen Methan- und Sauerstoffgemischen gearbeitet wurde.

Alle diese Versuche beweisen, daß unter den Reaktionsprodukten auch peroxidische Substanzen vorhanden sind.

Wenn man eine Hochspannungszelle aus Quarz verwendet hat und die Spannung über 10 kV gestiegen ist, haben sich an den Innenwänden der Zelle weiße nadelförmige Kristalle gebildet. Um die Natur und Zusammensetzung dieser kristallinen Substanz zu bestimmen hat man eine Reihe von Versuchen durchgeführt, die weiter unten angegeben sind.

---

[6] R. T. ELWORTHY, *Trans. Roy. Soc. Canada*, III, **16**, 93 (1922).

[7] E. BRINER und H. HOEFER, *Helv. Chim. Acta*, **23**, 800 (1940).

[8] D. N. ANDREEV, „Organicheskij sintes v elektricheskikh rasriadakh", Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskau-Leningrad, 1953, S. 263.

[9] C. C. SCHUBERT und R. N. PEASE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **24**, 919 (1956).

[10] C. C. SCHUBERT und R. N. PEASE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2044 (1956).

[11] C. C. SCHUBERT und R. N. PEASE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5553 (1956).

[12] G. J. KULCSÁR, I. VODNÁR und L. CORMOŞ, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, 35 (1965).

[13] G. J. KULCSÁR und I. VODNÁR, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **49** (1966).

[14] I. VODNÁR und G. J. KULCSÁR, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai,Chem.*, **61** (1966).

Die erhaltenen Kristalle befreien Jod aus einer Kaliumjodidlösung in Eisessig.[15] Diese Eigenschaft ist für die Peroxidverbindungen charakteristisch.

Nach längerem Stehen der Substanz in einem Reagensglas aus gewöhnlichem oder aus „Rasotherm" Glas hat man stufenweise Zersetzung unter Bildung von einem öligen Produkt festgestellt, welches sich weiter in flüchtige Produkte zersetzte; es wurde charakteristischer Formaldehydgeruch wahrnehmbar und im Reagensglas blieb bloß ein weißlicher Fleck zurück.

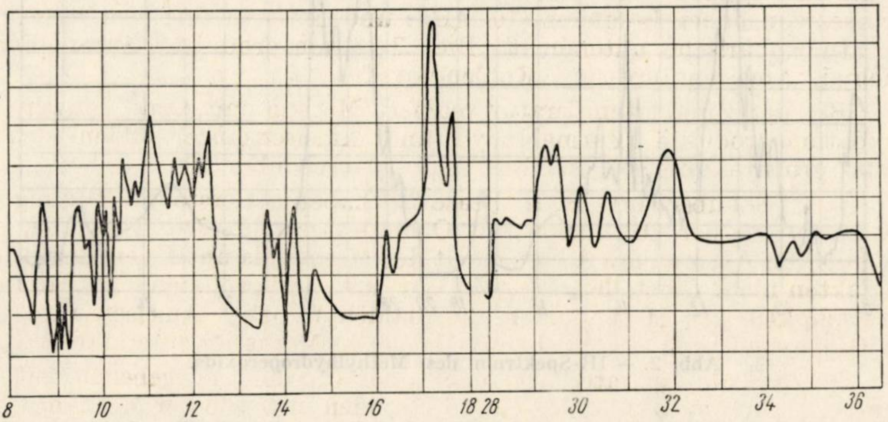


Abb. 1. — IR-Spektrum der kristallinen Substanz in CCl_4.

Die Kristalle sind schwerlöslich in CCl_4 und zersetzen sich beim Erwärmen. Eine solche Lösung in Tetrachlorkohlenstoff, in welcher man die Zersetzung der Substanz feststellen konnte, hat man der IR-Spektralanalyse unterworfen. Das Spektrum (Abb. 1) enthält die charakteristischen Maxima für die Carbonylgruppen (1730 cm^{-1}), Peroxidgruppen (870 cm^{-1}), Methyl- und Methylengruppen (1370, 1420, 1440, 2940–2950 cm^{-1}) und für die des primären Alkohols (1110 cm^{-1}).

Man kann also voraussetzen, daß unter den Zersetzungsprodukten sich auch Formaldehyd befindet.

Durch Oxydation von niedrigeren Paraffinen bei tieferen Temperaturen entsteht nach Nalbandian[16,17] als Hauptprodukt das entsprechende Hydroperoxid. Man hat also vorausgesetzt, daß auch unter unseren Bedingungen sich aus Methan Methylhydroperoxid (CH_3OOH) gebildet hat, welches weiter durch Kondensation mit Formaldehyd in Hydroxydimethylperoxid (CH_3OOCH_2OH) übergeht:

$$CH_3OOH + CH_2O \longrightarrow CH_2OOCH_2OH$$

Dieses Produkt, welches auch synthetisch erreichbar ist,[18] ist eine ölige Flüssigkeit, welche sich unter Einwirkung von alkalischen Substanzen in flüchtige Verbindungen zersetzt.

---

[15] H. Raley, F. Rust und W. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1336 (1948).

[16] A. B. Nalbandian, *Zhur. fiz. Khim.*, **22**, 1443 (1948).

[17] A. B. Nalbandian, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **66**, 473 (1949).

[18] A. Rieche, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **63**, 2642 (1930).

Da durch Zersetzung des festen Peroxids sich auch bei uns ölige Flüssigkeit gebildet hat, hat man vermutet, daß Hydroxydimethylperoxid ein Zwischenprodukt bei der Bildung und auch bei der Zersetzung des von uns isolierten festen Peroxides sein könnte. Wir haben also vorausgesetzt, daß sich die feste, peroxidische Substanz durch Kondensation des Hydroxy-dimethylperoxids mit einem Molekül des Methylhydroperoxids nach folgender Gleichung bildet.

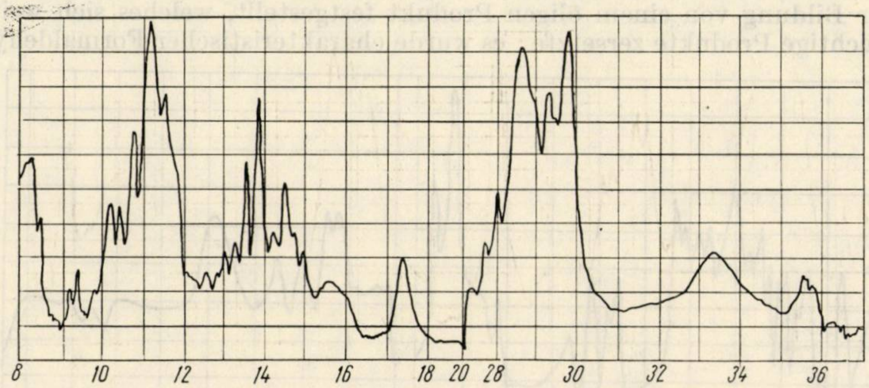


Abb. 2. — IR-Spektrum des Methylhydroperoxids.

$$CH_3OOCH_2OH + HOOCH_3 \longrightarrow CH_3OOCH_2OOCH_3 + H_2O$$

Die Reaktion ist wahrscheinlich durch die Wände der Zelle katalysiert. Die entstandene Substanz wäre also Bis-(methylperoxy)-methan. Eine solche Verbindung ist in der Literatur nicht beschrieben. Bis-(isobutylperoxy)-methan ist aber eine ölige Flüssigkeit.[15] Wir stellen uns also mit Recht die Frage, ob die von uns isolierte feste peroxidische Substanz wirklich Bis-(methylperoxy)-methan ist.

Dafür spricht aber eine Reihe von Versuchsdaten.

Zu diesem Zwecke haben wir Methylhydroperoxid aus Wasserstoffperoxid und Dimethylsulfat synthetisiert.[19] Das gebildete Hydroperoxid wurde aus dem Reaktionsgemisch mit Äthyläther extrahiert, die Lösung mit $CaCl_2$ getrocknet und von dem nach dem Verdampfen von Äther zurückgebliebenen Methylperoxid das IR-Spektrum in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen (Abb. 2).

Im Spektrum erscheinen klar bei ca. 870 und 3575 cm^{-1} die charakteristischen Maxima für hydroperoxidische Gruppen.

Das Methylhydroperoxid wurde weiter mit Formaldehyd nach Riecke[18] kondensiert. Nach der Entfernung von Äther hat man das zurückgebliebene Hydroxy-dimethylperoxid in Tetrachlorkohlenstoff aufgelöst und das IR-Spektrum aufgenommen (Abb. 3).

---

[19] V. Karnojitki, „Organicheskie perekisi" (Übers. a.d. Franz.), Izd. Inostrannoi Literaturi, Moskau, 1961, S. 21.

Man sieht, daß das Spektrum die den freien Hydroxylgruppen entsprechenden Maxima enthält (bei 1030, 1260, 1430–1460 und 3620 cm^{-1})

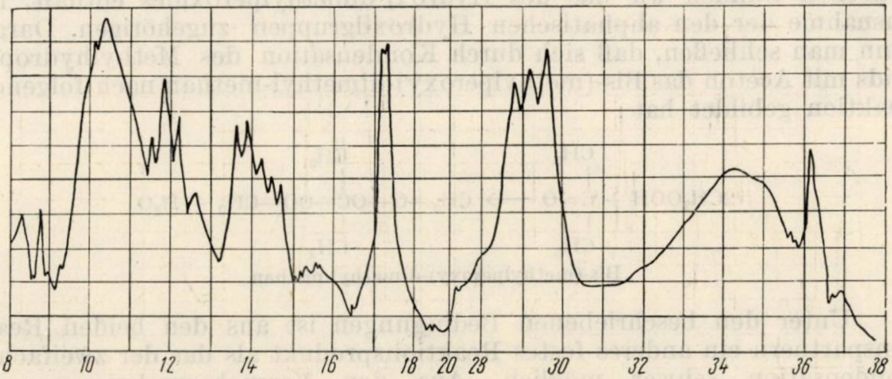


Abb. 3. — IR-Spektrum des Hydroxydimethylperoxids.

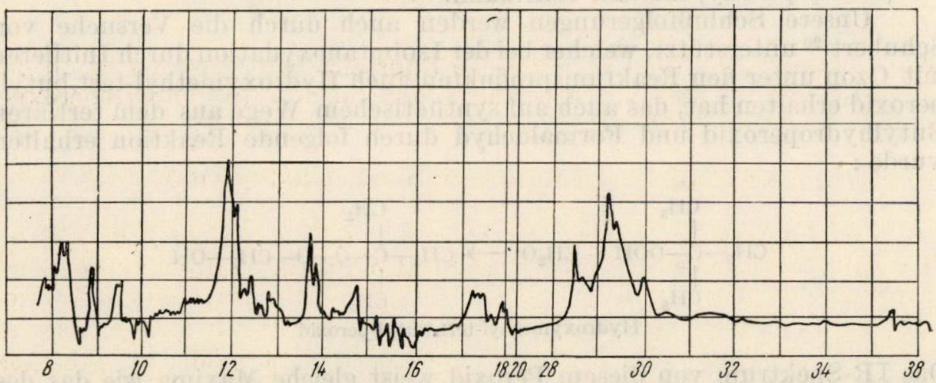


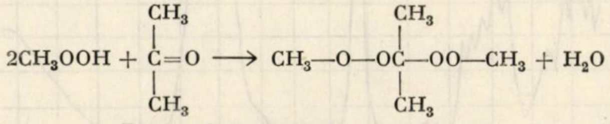
Abb. 4. — IR-Spektrum des Bis-(methylperoxy)-dimethyl-methans.

und das der Hydroperoxygruppen bei 3575 cm^{-1} verschwunden ist. Das Maximum bei 1750 cm^{-1} bestätigt die Anwesenheit des Formaldehyds, welcher durch die Zersetzung des Hydroxy-dimethylperoxids entsteht.

Mit Hilfe derselben Methode [18] versuchte man auch Bis-(methylperoxy)-methan zu synthetisieren. Das Molverhältnis von Methylhydroperoxid zum Formaldehyd liegt um 2 : 1. Man arbeitete in „Jena"-Glas. Es ist nicht gelungen eine kristalline Substanz zu erhalten, sondern es entstand ein flüssiges Produkt, welches ein gleiches IR-Spektrum mit dem des Hydroxy-dimethylperoxids aufwies.

Da die Ketone leicht mit den Hydroperoxiden reagieren, hat man die Kondensation des Methylhydroperoxids mit Aceton unter denselben Bedingungen, wie mit Formaldehyd (Verhältnis 2 : 1) wiederholt. Nach dem Abdampfen des Äthers ist eine weißgelbliche kristalline Substanz zurückgeblieben. Diese wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und das IR-Spektrum aufgenommen (Abb.4). Die charakteristischen Maxima sind: für Peroxidgruppen bei 820—880 und 3550 cm^{-1}, für Isopropylgruppen bei 930—950 und 1180 cm^{-1}, für Isopropyl- und Methylgruppen bei 1360—1380, 1470, 1850 und 2930 cm^{-1}.

Man konnte feststellen, daß dieses Spektrum dieselben charakteristischen Banden wie das des Hydroxi-dimethylperoxides enthält, mit Ausnahme der den aliphatischen Hydroxilgruppen zugehörigen. Daraus kann man schließen, daß sich durch Kondensation des Methylhydroperoxids mit Aceton das Bis-(methylperoxy)-dimethyl-methan nach folgender Reaktion gebildet hat:

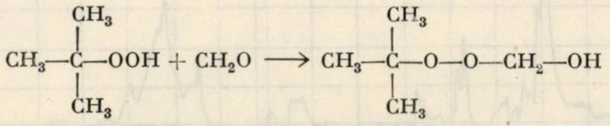


$$2CH_3OOH + \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{=}O \longrightarrow CH_3{-}O{-}O\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}OO{-}CH_3 + H_2O$$

Bis-(methylperoxy)-dimethyl-methan.

Unter den beschriebenen Bedingungen ist aus den beiden Reaktionspartnern ein anderes festes Reaktionsprodukt als das der zweifachen Kondensation schwer möglich. Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß das solide Peroxid, welches sich bei der Oxydation bildet das Bis-(methylperoxy)-methan sein kann.

Unsere Schlußfolgerungen werden auch durch die Versuche von Schubert [20] unterstützt, welcher bei der Isobutanoxydation durch Initiieren mit Ozon unter den Reaktionsprodukten auch Hydroxymethyl-tert.butylperoxid erhalten hat, das auch auf synthetischem Wege aus dem tertiären Butylhydroperoxid und Formaldehyd durch folgende Reaktion erhalten wurde:



$$CH_3{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}OOH + CH_2O \longrightarrow CH_3{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}O{-}O{-}CH_2{-}OH$$

Hydroxymethyl-tert.butyl-peroxid

Das IR-Spektrum von diesem Peroxid weist gleiche Maxima wie das des festen Peroxids auf, welches wir bei partieller Oxydation von Methan unter Einwirkung der elektrischen Entladungen erhalten haben, mit dem Unterschied, daß das erste auch das für Hydroxylgruppen charakteristische Maximum enthält.

Aus den obigen Untersuchungen folgt, daß die kristalline nadelförmige Substanz, die sich bei der Methanoxydation in Anwesenheit von Ozon im elektrischen Hochspannungsfeld gebildet hat, als Bis-(methylperoxy)-methan zu betrachten ist.

---

[20] C. C. SCHUBERT, „The oxidation of the lower paraffin hydrocarbons" (Dissertation), Faculty of Princeton University, 1956.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 407 – 419 (1967)

DAS STUDIUM DER POLYMERISATION VON ACETYLENDERIVATEN. I

DIE POLYMERISATION VON PHENYLACETYLEN MITTELS TRIISOPROPYL-BOR

CRISTOFOR SIMIONESCU und SVETLANA DUMITRESCU

aus dem Institut für Makromolekulare Chemie „Petru Poni" der Akademie, Zweigstelle Jassy, Aleea Grigore Ghica Vodă 41 A

Eingegangen am 10. Dezember 1966

Durch die Polymerisation von Phenylacetylen in Anwesenheit von Triisopropyl-Bor bei Temperaturen zwischen 100–190° innerhalb 0,5–24 Stunden erhält man Oligomere und „vivante" Polymere mit thermoresistenten und Halbleiter-Eigenschaften. Die großen Ausbeuten, die vorgelegten kinetischen Ergebnisse, die Eigenschaften dieser Erzeugnisse ermutigen uns zu neuen Forschungen auf dem Gebiete der Polymerisation von Acetylenmonomeren.

1. EINLEITUNG

a. *Allgemeines.* Das Studium der Polymerisate von Acetylen und seinen Derivaten umfaßt einen in voller Entwicklung befindlichen Bereich. Trotz der großen Anzahl von Arbeiten, die in der letzten Zeit erschienen sind, kann man annehmen, daß in Zukunft das Interesse für diese hochmolekulären Verbindungen bedeutend anwachsen wird; dafür sind zwei wichtige Beweggründe anzuführen:

Einerseits gibt es zahlreiche natürliche und synthetische Verbindungen welche Doppel- und Tripelbindungen enthalten, deren Zustandekommen wenig oder überhaupt nicht studiert wurde. Die aus solchen Monomeren erhaltenen Polymere werden gewisse wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften und vor allem eine große chemische Reaktivität aufweisen. Dies eröffnet einen Weg für zahlreiche polymer-analoge Umwandlungsreaktionen, Block-Mischpolymerisationen und Pfropfungen.

Andererseits ist noch ein bedeutendes Problem ungelöst geblieben und zwar das der Synthese von Polymeren des Acetylens und seiner Derivate mit hohem Molekulargewicht (über 30 000), die ausgesprochen lineare Ketten enthalten sollen. Dies setzt natürlich ein weitgehendes Studium der Polymerisationsbedingungen – die Bestimmung des katalytischen Systems, der kinetischen Faktoren u.s.f. – voraus.

Die Bedeutung der aus Acetylen und dessen Derivaten hervorgegangenen Polymere ergibt sich auch aus ihren ganz eigenartigen physikalischen

Eigenschaften. Sie entspringen der Kettenstruktur dieser makromolekulären Verbindungen, bzw. dem Vorhandensein einer bedeutenden Anzahl von konjugierten Doppelbindungen in der polymeren Kette. Diese Makromoleküle sind durch einen hohen Delokalisierungsgrad der π-Elektronen gekennzeichnet; dies verleiht ihnen gewisse physikalisch-chemische Eigenschaften, welche den Polymeren mit gesättigten Ketten oder isolierten Doppelbindungen fehlen.

Das Verhalten der makromolekulären Verbindungen mit konjugierten Bindungen in der Kette hängt von der Länge und dem Aufbau der Hauptkette, von der Natur und dem Konjugationsgrad der Seitenketten, wie auch vom physikalischen Zustand des Polymeren ab. Die Konstitution der Hauptketten stellt aber den vorherrschenden Faktor zur Festlegung der Eigenschaften dar.

Es ist also möglich den Vorgang der Polymerisation von Acetylen und seinen Derivaten in Richtung der Synthese von thermostabilen Erzeugnissen oder von Halbleitern zu lenken. Andere wichtige Anwendungsbereiche — außer der Fähigkeit dieser Polymere thermo- und photoelektrische Effekte aufzuweisen oder Wechselströme gleichzurichten — betreffen einige besonders wichtige Reaktionen der biologischen Katalyse im Pflanzen- oder Tierreich.

b. *Die Geschichte der Phenylacetylen-Polymerisation.* Phenylacetylen kann nach den Angaben einiger Autoren unter der Einwirkung von verschiedenartigen Agenzien polymerisieren: organisch-metallische Katalysatoren,[1–5] radikalische Auslöser,[5–6] rein thermische Energie,[3, 7, 8] erhöhter Druck,[5] Elektronenfluß.[9]

In allen Fällen erscheinen die erhaltenen Polyphenylacetylene als gelbe Pulver, wobei die Farbe bis nach schwarz spielen kann; sie sind in den meisten Fällen in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich und besitzen ein Molekulargewicht von höchstens 1500. Die größere Löslichkeit dieser Polymere, im Gegensatze zu jener der amorphen und kristallinen Polyacetylene wird der sterischen Hinderung zugeschrieben, welche von der Anwesenheit der Seitengruppe bedingt ist, die den ursprünglichen makromolekulären Kern umgibt und so weitere Polymerisationen an dem ungesättigten Gerüst hemmt.

Es wird festgestellt, daß sowohl bei der organisch-metallischen Katalyse,[2, 4, 10] als auch im Falle der thermischen Auslösung[8] das Phenyl-

---

[1] C. Champetier und M. Martynoff, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 2083.

[2] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, It. P. 530753—15.II.955.

[3] A. A. Berlin, M. J. Cherkashin, O. G. Sselskaia, W. E. Limanow, *Visokomol. Soedineniya*, **1**, 1817 (1959).

[4] L. B. Luttinger, *Chem. and Ind.*, **36**, 1135 (1960).

[5] V. V. Korshak, A. M. Poliakowa, M. D. Ssuchikowa, *Vysokomol. Soedineniya*, **8**, 1246 (1960).

[6] You-Cheng-Liu, Hsuan-Chih Wu, Chang-i Chas, Wei Chen, An-Ya Yao, Hiu-Hsiu Kao, *Univ. Lanchow, China Ko Fen Tzu T'ung Hsun* **6**(**1**), 71—7 (1964) (Ch); *Chem. Abstr.*, 11708 H, 63 **9**, (1965).

[7] Y. Okamoto, A. Gordon, F. Movsovicius, H. Helman, W. Brenner, *Chem. and Ind.*, **49**, 2004 (1961).

[8] P. S. Santarowich und I. A. Sliapnikowa, *Vysokomol. Soedineniya*, **3**, 363 (1961).

[9] I. M. Barcalow, A. A. Berlin, V. I. Goldanski, B. G. Dzantiew, *Vysokomol. Soedineniya*, **7**, 1103 (1960).

[10] L. S. Meriwether, E. C. Colthup, G. W. Kennerly, R. N. Renseh, *J. Org. Chem.* **12** (1961).

acetylen cyklische Trimere neben linearen Ketten bilden kann. Die sterischen Faktoren sind also für diese Reaktionen von ausschlaggebender Bedeutung; sie begünstigen die Ringbildung. Die disubstituierten Acetylenderivate weisen eine stärkere Tendenz als die monosubstituierten für einen solchen Vorgang auf. Im Falle der monosubstituierten Derivate bildet sich beim Anwachsen des Volumens des Substituenten vorwiegend das cyklische Trimer.

Die manchmal hohe Ausbeute (25 %) an mikromolekulärem Produkt (Triphenylbenzen) zeigt, daß die thermische Polymerisation von Phenyl-

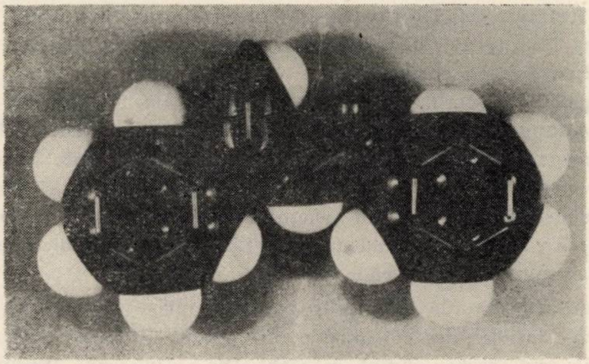
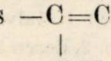


Abb. 1

acetylen durch das Zusammenwirken von zwei unabhängigen Vorgängen zustande kommt, die von zwei Polymerisationszentren von verschiedener Aktivität und Struktur ausgelöst werden. [8]

Bei den linearen Polyphenylacetylenen wird die makromolekuläre Kette durch die Aneinanderreihung des Bauelementes  $-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}=CH-$ (Abb.1) gebildet, eine Anordnung, die mit den durch PER und NMR-Spektren, sowie durch Absorptionsspektren im Infrarot gelieferten Angaben übereinstimmt. Gemäß unserer Untersuchungen hat in allen Polymerisationsfällen der Umwandlungsgrad von Phenylacetylen 75 % nicht überschritten.

2. EXPERIMENTELLES

In dieser Mitteilung halten wir einige Ergebnisse fest, die den Mechanismus und die Kinetik der Phenylacetylen-Polymerisation in Gegenwart des Triisopropyl-Bor-Katalysators, sowie auch die Eigenschaften der erhaltenen Polymere angehen. Diese Angaben haben neben einem praktischen Interesse auch eine theoretische Bedeutung, da bei solchen Vorgängen das Wachsen der Molekülkette auf Kosten einiger Radikale (Ionen) von einem bestimmten Bau stattfinden kann, wobei deren Reaktionsfähigkeit gleichzeitig mit dem Wachstum der Kette, dank der Veränderung des Delokalisationsgrades der getrennten Elektronen, abfällt.

Das verwendete Phenylacetylen (Schuchard) zeigte nach Vakuumdestillation (Kp. 85°/90 mm) einen Brechungsindex (mittels eines Zeiss-Jena-Refraktometers bestimmt) $n_D^{20} = 1{,}5492$. Der Katalysator der Polymerisierungsreaktion, das Triisopropyl-Bor, wurde aus Isc propylbromid und ätherischem Bortrifluorid in Gegenwart von Magnesiumpulver synthetisiert. Das Produkt der Synthese wird nach Entfernung des Äthyläthers im Vakuum (15 mm Hg-Säule) in einer Stickstoffatmosphäre destilliert. Es wurden zwei Fraktionen erhalten : die erste im Temperaturbereich 26—32°, die zweite bei 32° ; die entsprechenden Brechungsindizes waren $n_D^{23} = 1{,}3955$, bzw. $n_D^{23} = 1{,}3960$; sie wurden in der Kälte, in geschlossenen Reagensgläsern unter Stickstoff aufbewahrt.

In der Fachliteratur wird die Verwendung von Trialkylborverbindungen bei der Polymerisation von Vinylmonomeren : Vinylchlorid, Acrylnitril, Styrol u.s.f. angegeben.[11, 12] Bei der Polymerisation dieser Monomere mit Hilfe der Trialkyl-Bor-Katalysatoren wird angenommen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute an Polymer in hohem Maße von der im Reaktionsgefäß vorhandenen Sauerstoffmenge beeinflußt werden. Furukawa nimmt an, daß das Triäthyl-Bor den Sauerstoff festhält, um ein Peroxid zu bilden, welches fähig ist, die Polymerisation einzuleiten.[13]

Isfendiyaroglu und Mitarb.[14] verwenden erstmalig ein Trialkyl-Bor-Derivat, das Triäthyl-Bor zur Auslösung der Phenylacetylen-Polymerisation. Sie erhalten ein festes, amorphes Polymer von Orangefarbe (F_p 152°) und von Molekulargewicht 1480. In diesem Falle haben die auf das Monomer bezogenen Ausbeuten 20% nicht überschritten. Wie präzisiert wurde, ist der von uns verwendete Katalysator ein anderes Trialkyl-Bor u.zw. Triisopropyl-Bor. Dieses ist, zum Unterschiede vom Vorhergehenden, an der Luft nicht entzündlich und kann demgemäß als solches, ohne Lösungsmittel, verwendet werden.

Die Polymerisation wurde in kugeligen Glasampullen von 30—35 mm Durchmesser durchgeführt. Nach Einfüllen des Monomeren und des Kalatysators wurden diese Ampullen verschlossen und in den Trockenschrank gebracht. Die aktivierende Wirkung des Sauerstoffs beim Polymerisationsvorgang von Acetylenmonomeren[9] beachtend, nahmen wir alle Versuche in einer Luftatmosphäre vor. Diese Arbeitsweise wird von der Feststellung untermauert, daß die Polyphenylacetylene viel weniger auf die oxydierende Einwirkung von Luft ansprechen als die Polyacetylene.

Es wurde zuerst der Einfluß des Katalysators und der Temperatur auf die Ausbeute an Polymer studiert. Tabelle 1 gibt übersichtlich die Ergebnisse der Phenylacetylenpolymerisation bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen und bei konstanter Reaktionsdauer wieder.

Aus Abb. 2, deren Schaubilder auf Grund der in Tabelle 1 enthaltenen Angaben aufgestellt sind, geht hervor, daß der Umwandlungsgrad des Monomers nur in ganz unbedeutendem Ausmaße von der Konzentration des Katalysators abhängt ; in diesen Fällen stellt die Temperatur den vorherrschenden Faktor dar. So wächst mit dem Ansteigen derselben auch der Umsatz in das Polymer und erreicht bei Temperaturen um 191° Werte von über 97%, welche in der Literatur nicht vorkommen.

Beim Eintragen des Katalysators in das Monomer entsteht augenblicklich eine braungelbe Färbung, die für makromolekuläre Stoffe mit konjugierten Doppelbindungen charakteristisch ist. Dies ist ein Beweis dafür, daß die Auslösungsreaktion sehr rasch abläuft. Im Sinne einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wirkt auch die Anwesenheit von Luft, was zur Bildung von Oligomeren von kleinem Molekulargewicht ($\bar{n} = 4-5$) führt.

Das oben Gesagte setzt voraus, daß bei der Polymerisation von Acetylenderivaten — im Gegensatz zu den klassischen Polymerisationsreaktionen von Vinylmonomeren — ein Absinken der Wirksamkeit des Radikals (oder Ions) infolge des Kettenwachstums stattfindet.

---

[11] By Nobuyuki Ashikari, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **5**, 540 (1958).

[12] N. Ashikari, *This Bulletin*, **31**, 229 (1958).

[13] I. Furukawa, T. Tsuruta, *J. Polymer. Sci.*, **28**, 227 (1958).

[14] A. Isfendiyaroglu, J. G. Zilliox, R. Rueff, V. Sinn, J. Parrod, *Bull. Soc. chim. France*, **11**, 3155—3157 (1965).

[15] Cr. I. Simionescu, Sv. V. Dumitrescu, Rum. Auslegeschrift Nr. 52194.

Tabelle 1

Lfd. Nr.	Konzentration des Katalysators * g%	Zeit Std.	Temperatur °C	Aussehen des Polymers **	Umsatz %
1	1,28	24	100	Gelbes Pulver	1,31
2	3,5	24	100	,,	1,12
3	5,7	24	100	,,	0,81
4	7,33	24	100	,,	1,18
5	4,57	24	130	,,	16,32
6	6,03	24	130	,,	12,46
7	7,52	24	130	,,	11,67
8	11,14	24	130	,,	9,43
9	1,73	24	160	,,	67,54
10	3,29	24	160	,,	75,88
11	5,44	24	160	,,	75,21
12	8,49	24	160	,,	73,54
13	1,73	24	177	,,	89,76
14	4,23	24	177	,,	91,52
15	7,08	24	177	,,	91,85
16	8,78	24	177	,,	93,02
17	2,22	24	191	,,	94,17
18	3,55	24	191	,,	97,54
19	6,85	24	191	,,	95,09
20	10,24	24	191	,,	92,01

* auf das Monomer bezogen.

** mit Methanol aus Benzol-Lösung umgefälltes Polymer.

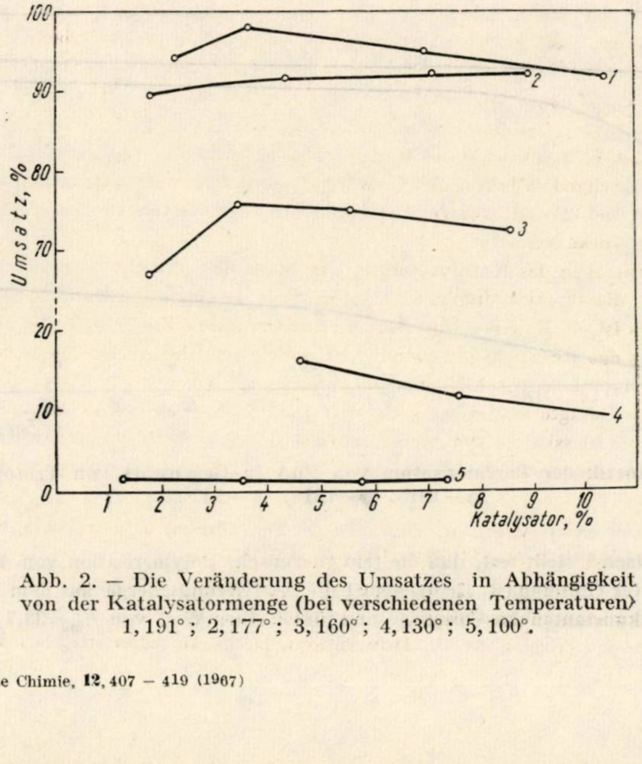


Abb. 2. — Die Veränderung des Umsatzes in Abhängigkeit von der Katalysatormenge (bei verschiedenen Temperaturen) 1, 191°; 2, 177°; 3, 160°; 4, 130°; 5, 100°.

Eine Unterbrechung der Molekülenordnung kann durch die Übertragung der Atomkette an das Monomer oder durch die Inaktivierung des Radikals dank der Delokalisierung der Elektronen entlang der Kette stattfinden. Die Aspekte der Kinetik der isothermischen Polymerisation von Phenylacetylen in Gegenwart von Triisopropyl-Bor geht aus den Angaben der Tabelle 2 und des Schaubildes 3 (Abb.3) hervor.

Tabelle 2

Lfd. Nr.	Konzentration des Katalysators* g%	Zeit Std.	Temperatur °C	Aussehen des Polymers	Umsatz %
1	4,43	0,5	147	Gelbes Pulver	1,58
2	4,52	2	147	,,	3,81
3	3,95	5	147	,,	9,59
4	3,99	12	147	,,	22,90
5	4,25	24	147	,,	31,88
6	3,84	0,5	161	,,	42,37
7	3,51	2	161	,,	66,20
8	3,57	5	161	,,	80,87
9	3,68	9	161	,,	85,37
10	3,77	24	161	,,	90,36
11	4,08	0,5	191	Rötlichbraunes Pulver	84,39
12	4,30	2	191	,,	90,18
13	4,05	5	191	,,	90,90
14	4,27	9	191	,,	92,29
15	3,55	24	191	,,	97,54

* auf das Monomer bezogen.

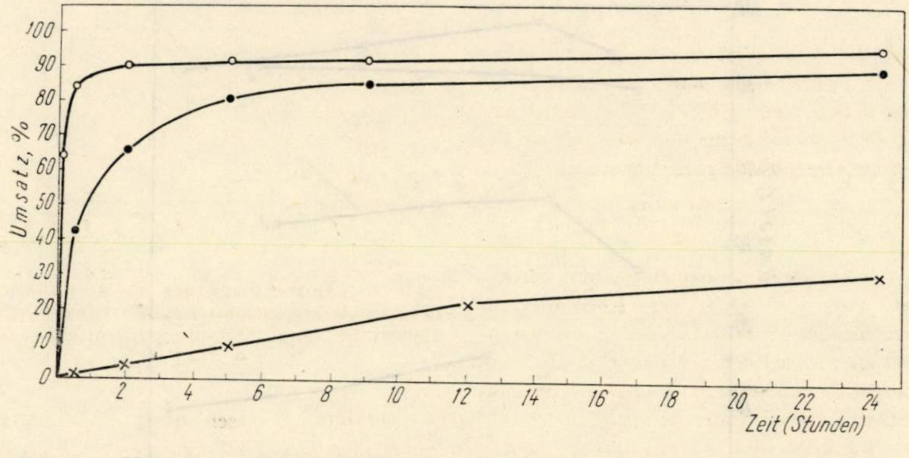


Abb. 3. — Kinetik der Polymerisation von PhA in Gegenwart von Triisopropyl-Bor. ○ — 191°; ● — 161°; × — 147°.

Santarowitsch[8] stellt fest, daß die rein thermische Polymerisation von Phenylacetylen ein Vorgang zweiter Ordnung ist. Er berechnet die Aktivierungsenergie aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten des Vorganges und findet einen Wert von $E_m = 33{,}7 \pm 0{,}5$ kcal/Mol.

Unser Studium führt zur Schlußfolgerung, daß die Polymerisation des Phenylacetylens unter den oben angeführten Versuchsbedingungen einen Vorgang erster Ordnung darstellt.

Tabelle 3

Polymerisations-temperatur, °C	Polymerisations-dauer, Std.	α	$1-\alpha$	colg $1-\alpha$
147	0,5	0,015	0,985	0,00656
147	2	0,038	0,962	0,01682
147	5	0,096	0,904	0,04383
147	12	0,229	0,771	0,11295
161	0,5	0,424	0,576	0,24
161	2	0,662	0,338	0,47
161	5	0,808	0,192	0,72
161	9	0,854	0,146	0,84

Durch die in Tabelle 3 enthaltenen Angaben erweist sich die Bedingung für Vorgänge erster Ordnung als gültig.

Wie aus Abb. 4 hervorgeht, ist die Funktion colg $c = f(t)$ bei konstanter Temperatur eine Gerade; unter der Größe c versteht man die im Monomer verbliebene Konzentration. Bekannt ist die Beziehung $c = 1 - \alpha$, in welcher α den Umsatz darstellt.

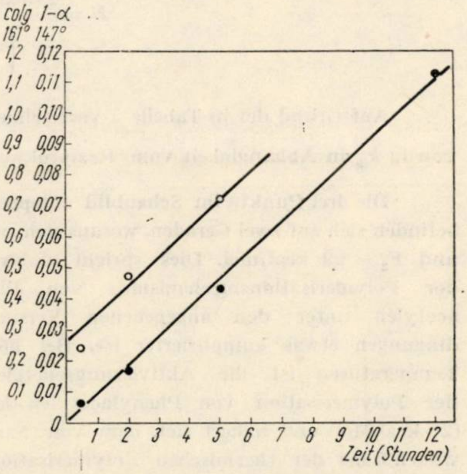


Abb. 4. — Bestimmung der Reaktionsordnung beim Polymerisationsvorgang von PhA in Gegenwart von Triisopropyl-Bor. ○ — 161°; ● — 147°.

Es ist bekannt, daß die wirkliche Geschwindigkeit einer Reaktion in einem gegebenen Zeitpunkt durch die Derivate der Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit ausgedrückt wird:

$$\frac{-\,\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = Kc \qquad (1)$$

und daß der Wert von c gleich ist mit $1 - \alpha$, wobei c die Monomerkonzentration und α den Umsatz bezeichnen. Man erhält so die Gleichung für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante:

$$K = \frac{\ln(1 - \alpha)}{t} \qquad (2)$$

Auf Grund dieser Beziehung, berechnet man die Werte der Konstante für verschiedene Temperaturen und die Veränderungen im zeitlichen Ablauf. Durch die in Tabelle 4 enthaltenen Angaben wird das zeitliche Abfallen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante augenscheinlich. Dieses Ergebnis bestätigt das angenommene Ansteigen einer Kettendesaktivierung im Verhältnis des Anwachsens des Polymerisationsgrades. Es wurde auch der Mittelwert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die drei Temperaturen berechnet. Die erhaltenen Werte waren:

$$k_m = 6{,}44 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{s}^{-1} \text{ bei } 147°$$

$$k_m = 1{,}51 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{s}^{-1} \text{ bei } 161°$$

$$k_m = 1{,}42 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{s}^{-1} \text{ bei } 191°$$

So konnte gezeigt werden, daß die Werte von K_m mit dem Anstieg der Temperatur anwachsen.

Tabelle 4

Polymerisations-temperatur °C	Polymerisations-dauer Min.	k min^{-1}
147	30	$5{,}3 \cdot 10^{-4}$
147	120	$3{,}24 \cdot 10^{-4}$
147	300	$3{,}33 \cdot 10^{-4}$
147	720	$3{,}61 \cdot 10^{-4}$
161	30	$1{,}84 \cdot 10^{-2}$
161	120	$0{,}90 \cdot 10^{-2}$
161	300	$0{,}55 \cdot 10^{-2}$
161	540	$0{,}35 \cdot 10^{-2}$
191	6	$17{,}5 \cdot 10^{-2}$
191	30	$6{,}19 \cdot 10^{-2}$
191	120	$1{,}93 \cdot 10^{-2}$

Bei der Berechnung der Aktivierungsenergie E des Polymerisationsvorganges von Phenylacetylen in Gegenwart von Triisopropyl-Bor wurde die klassische Beziehung verwendet:

$$E = \frac{2 \cdot 303\, R(\lg k_1 - \lg k_2)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \tag{3}$$

Auf Grund der in Tabelle 5 verzeichneten Angaben wurde auf Abb. 5 die Veränderung von lg k_m in Abhängigkeit vom Reziprokwert der Temperatur $\left(\frac{1}{T}\right)$ dargestellt.

Die drei Punkte im Schaubild entsprechen den drei verschiedenen Temperaturen und befinden sich auf zwei Geraden, woraus sich zwei Aktivierungsenergien ergeben: $E_1 = 78$ kcal/mol und $E_2 = 29$ kcal/mol. Dies spricht dafür, daß der Polymerisationsmechanismus von Phenylacetylen unter den angegebenen Versuchsbedingungen etwas komplizierter ist. Bei höheren Temperaturen ist die Aktivierungsenergie bei der Polymerisation von Phenylacetylen kleiner (29 kcal/Mol) und nähert sich dem von Santarowitsch[8] bei der thermischen Polymerisation gefundenen Wert. Es ist möglich, daß sich unterhalb 150° Molekularreaktionen abspielen, welche höhere Aktivierungsenergien (78 kcal/mol) benötigen.

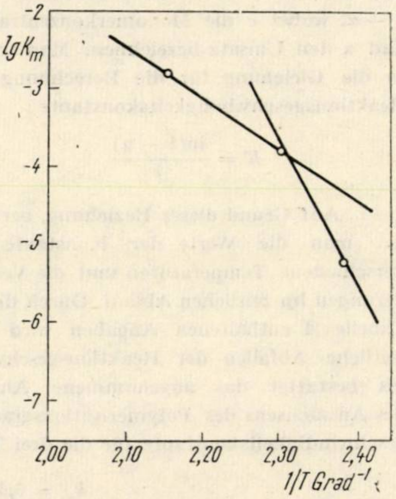


Abb. 5. — Berechnung der Aktivierungsenergie E bei der Polymerisation von PhA in Gegenwart von Triisopropyl-Bor.

Tabelle 5

t °C	$\frac{1}{T}$ °K	k_m s^{-1}	lg k_m
147	$2{,}38 \cdot 10^{-3}$	$6{,}44 \cdot 10^{-6}$	$-5{,}192$
161	$2{,}30 \cdot 10^{-3}$	$1{,}51 \cdot 10^{-4}$	$-3{,}822$
191	$2{,}15 \cdot 10^{-3}$	$1{,}42 \cdot 10^{-3}$	$-2{,}848$

Andererseits ergibt sich augenscheinlich aus der Untersuchung der Umwandlung von Phenylacetylen bei verschiedenen Temperaturen, daß ein plötzliches Ansteigen des Umsatzes nach Überschreitung der Temperatur von 150° stattfindet, was die obigen Beobachtungen bekräftigt.

Bestimmungen von Molekulargewichten der synthetisierten Polyphenylacetylene wurden nach der kryoskopischen Methode durchgeführt, wobei ein Widerstandsthermometer verwendet wurde, das in einer Wheatstone-Brücke eingebaut war, in deren Diagonale sich ein Spot-Galvanometer befand.

Tabelle 6 enthält die Ergebnisse des Einflusses der Versuchsbedingungen bei der Polymerisation von Phenylacetylen in Gegenwart von Triisopropyl-Bor auf das Molekulargewicht der Oligomere.

Tabelle 6

Lfd. Nr.	Gehalt an Katalysator* %	Reaktionstemper. °C	Reaktionsdauer, Std.	Aussehen des Polymers	Durchschnittlicher Polymerisationsgrad
1	4,11	191	24	braunes Pulver	4
2	3,77	161	24	gelbes Pulver	5
3	9,64	191	24	braunes Pulver	4
4	3,84	161	0,5	gelbes Pulver	4
5	6,85	191	24	gelbes Pulver	5
6	—	191	24	braunes Pulver	5

* Auf das Monomer bezogen.

Beim Vergleich der durchschnittlichen Polymerisationsgrade stellt man fest, daß das mittlere Molekulargewicht von synthetischen Polyphenylacetylenen praktisch von keinem einzigen Versuchsparameter (Katalysatorgehalt, Reaktionstemperatur, Reaktionsdauer) beeinflußt wird. Die Bemerkung bezieht sich auf bei über 150° ausgeführte Polymerisationen. Die Farbunterschiede der Erzeugnisse (gelb bis braun) sind nicht wesentlichen Steigerungen des Molekulargewichtes zugeordnet.

Berlin [3] hat die anomale Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades bei Polyphenylacetylenen von der Temperatur beobachtet. Dies beweist, daß sich die Polymerisation von Arylacetylenen grundsätzlich von der radikalischen Polymerisation der Vinylmonomere unterscheidet.

Dieser Unterschied könnte dadurch erklärt werden, daß nach Maßgabe der Entwicklung der makromolekulären Kette ein Ansteigen des Konjugationsgrades stattfindet, das sich durch plötzliche Entaktivierung der Makroradikale kundtut. Berlin nimmt an, daß die Makroradikale der Polyphenylvinylene stabil sind und eine lange Lebensdauer besitzen ; er nennt sie Makroradikaloide. Durch Studien und praktische Erfahrungen wurde festgestellt, daß Makroradikaloide unter günstigen Bedingungen fähig sind, an Polykombinationen und Block-Mischpolymerisationen mit aktiven Monomeren, z.B. *p*-Diäthenylbenzol, teilzunehmen.

Beim Verfolgen der Synthese von Polyphenylacetylenen von hohem Molekulargewicht haben wir die Polymerisation des Monomers, in Anwesenheit des Oligomers, entsprechend einem mittleren Polymerisationsgrad von $n = 4$, studiert (Tabelle 7).

Aus den Angaben in Tabelle 7 geht hervor, daß durch den Vorgang der Block-Mischpolymerisation von Phenylacetylen in Anwesenheit von Polyphenylacetylen Polyphenylvinylene von höheren Molekulargewichten erhalten werden.

Dieses Thema wird gegenwärtig systematisch studiert. Andererseits bestätigen obige Angaben die Hypothese des linearen Aufbaus der synthetisierten Polyphenylacetylene.

Die makromolekulären Polyvinylene befinden sich — sogar bei unterhalb der Zimmertemperatur liegenden Temperaturen — in Form von stabilen Biradikalen, während unter denselben Bedingungen Produkte von kleinerem Molekulargewicht keine unpaar gewordenen Elektronen

Tabelle 7

Lfd. Nr.	Darstellungsbedingungen von Polyphenylacetylen	Aussehen des Polymers	Mittlerer Polymerisationsgrad
1	PphA in Gegenwart von Triisopropyl-Bor (4,74 %) bei 180° und Reaktionsdauer von 24 Std.	gelbes Pulver	4
2	PphA durch Polymerisation von Phenylacetylen in Gegenwart von PphA (24,63 %) bei 300° und Reaktionsdauer von 7,5 Std.	braunes Pulver	8
3	PphA durch Polymerisation von Phenylacetylen in Gegenwart von PphA (50,77 %) bei 180° und Reaktionsdauer von 7,5 Std.	orangefarbenes Pulver	26

enthalten und ziemlich hohe Energien benötigen um in den Zustand von Biradikalen überzugehen. Es scheint, daß die Gegenwart von stabilen Biradikalen die paramagnetischen Eigenschaften der Polyphenylvinylene bedingt.

Wie aus den PER-Spektren (Abb. 6) hervorgeht, sind die studierten Polyphenylacetylene durch ein einziges symmetrisches, enges Signal (Marker = 50 Gauss), ohne Superfein-Struktur, gekennzeichnet.

Die Engheit der PER-Signale und das Fehlen der Superfein-Struktur spricht für einen Delokalisierungsgrad der π-Elektronen entlang der Makromolekülkette. Wenn die ungepaarten Elektronen lokalisiert wären, hätte die Superfein-Struktur auf Kosten der Zwischenwirkung mit den Protonen auftreten müssen.

Die paramagnetischen Elektronenresonanz-Spektren wurden mit einem japanischen PER-Spektrometer JES-3B durchgeführt.

Die Bestimmung der Konzentration von paramagnetischen Partikeln wurde durch den Vergleich mit Standardproben von Diphenylpikrinhydrazyl durchgeführt, wobei das Verfahren der graphischen Oberflächenintegration, wie auch die Kontrolle durch die analytische Methode angewandt wurden.

In Tabelle 8 sind die paramagnetischen Eigenschaften der synthetisierten Polyphenylacetylene dargestellt.

Die Beziehungen (4) und (5) können unter der Bedingung, daß sowohl die Standardkurve, als auch die der untersuchten Probe vom selben Typus : Gauss oder Lorentz sind, angewendet werden.

Die PER-Spektren haben bei allen studierten Proben dasselbe Aussehen und unterscheiden sich nur durch die Intensität.

Aus den erhaltenen Versuchsergebnissen ergibt sich, daß das Polyphenylacetylen an „Mischpolymerisations"-reaktionen mit seinem Monomer teilnimmt; auf diese Weise erhält man Polymere mit ständig steigenden Molekulargewichten („vivante" Polymere).

Die Produkte der aufeinanderfolgenden Synthesen enthalten Makromoleküle, deren Atomketten einen größeren

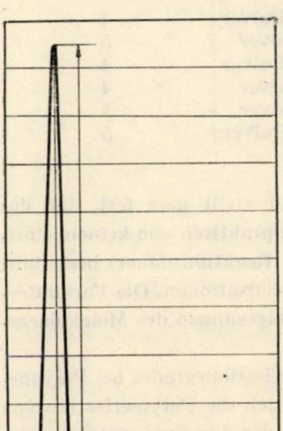


Abb. 6. — PER-Differentialkurve für Polyphenylacetylen.

Konjugationsgrad aufweisen. Das Anwachsen der Konjugation bedingt ein plötzliches Ansteigen der Konzentration delokalisierter π-Elektronen.

Tabelle 8

Lfd. Nr.	Bedingungen der Synthese von Polyphenylacetylen	Aussehen des Polymers	Mittl. Polymerisationsgrad	Anzahl der paramagnetischen Partikeln auf 1 mm³	
				Analytisch α berechnet *	Graphisch berechnet *
1	Auf rein thermischem Wege bei 191 und Reaktionsdauer von 24 Std. erhaltenes PphA	rötlich-braunes Pulver	4–5	$0{,}408 \cdot 10^{15}$	—
2	Mit Triisopropyl-Bor (4,74 %) bei 180° und Reaktionsdauer von 24 Std. erhaltenes PphA	gelbes Pulver	4	$0{,}209 \cdot 10^{15}$	$0{,}255 \cdot 10^{16}$
3	Durch Polymerisation von PhA in Anwesenheit von PphA (24,63 %) bei 300° und Reaktionsdauer von 7.5 Std. erhaltenes PphA	braunes Pulver	8	$0{,}469 \cdot 10^{16}$	$0{,}452 \cdot 10^{16}$
4	Durch Polymerisation von PhA in Anwesenheit von PphA (50,77 %) bei 180° und Reaktionsdauer von 7,5 Std. erhaltenes PphA	gelblich orangefarbenes Pulver	26	$0{,}311 \cdot 10^{16}$	$0{,}081 \cdot 10^{16}$
5	Durch Polymerisation von PphA in Anwesenheit von PphA (25,62 %) bei 180° während 7,5 Std. erhaltenes PphA	gelbes Pulver	—	$0{,}867 \cdot 10^{15}$	—
6	Durch Polyrekombination von PphA (Probe 2) bei 300° und Reaktionsdauer von 7,5 Std. erhaltenes PphA	braunes Pulver	—	$0{,}132 \cdot 10^{16}$	$0{,}194 \cdot 10^{16}$

* Zur Berechnung der Anzahl von paramagnetischen Partikeln mittels der analytischen Methode wurden folgende Beziehungen verwendet :

$$N_x = N_{et} \frac{(I_0' \, \Delta H^2_{max})_x}{(I_0' \, \Delta H^2_{max})_{et}} \tag{4}$$

** Für das graphische Verfahren :

$$N_x = N_{et} \frac{A_x}{A_{et}} \tag{5}$$

wobei

$$A = \frac{1}{2} fh^2 \sum_{r=1}^{n} (2n - 2r + 1) \, y_r \tag{6}$$

Nach demselben Mechanismus erhält man durch Polyrekombination makromolekulare Phenylacetylenverbindungen mit höherem Molekulargewicht von dunkler Farbe, metallischem Glanz, die löslich sind, und eine höhere Konzentration von paramagnetischen Teilchen als das Ausgangspolymer aufweisen.

Eine mächtige Delokalisierung der π-Elektronen entlang der Makromoleküle führt einerseits zum Abfall der inneren Energie des Systems, was die hohe Thermostabilität der Polymere mit konjugierten Atomketten erklärt ; andererseits fällt die Anregungsenergie der π-Elektronen im Triplettzustand ; dieses Fallen erklärt die Halbleitfähigkeit, wie auch die magnetischen, optischen und chemischen Eigenschaften dieser Stoffe.

Um die elektrische Leitfähigkeit des Polymers zu bestimmen, wurden Messungen der Veränderung der Resistenzfähigkeit mit der Temperatur im Bereiche 25–70° an Preßlingen (unter einem Druck von ungefähr 10 t/cm²) vorgenommen. Das Verfahren verwendet die Einschreibungen eines Megohmmeters vom TESLA-Typus. Die Einrichtung arbeitet in einem Argonstrom von 15 l/h.

Tabelle 9

Lfd. Nr.	Bedingungen der Bildung von Polyphenylacetylen	Spezifische Leitfähigkeit $ohm^{-1}\,cm^{-1}$	Aktivierungs-Energie eV
1	In Anwesenheit von Triisopropyl-Bor (1,73 %) bei 177° und Reaktionsdauer von 24 Std. erhaltenes PphA	$1{,}8 \cdot 10^{-10}$	–
2	Durch Polyrekombination bei 300° und Reaktionsdauer von 7,5 Std. erhaltenes PphA*	$1{,}5 \cdot 10^{-10}$	–
3	Durch Polymerisation von PphA in Anwesenheit von PphA (50,77 %) bei 180° und Reaktionsdauer von 7,5 Std. erhaltenes PphA*	$5{,}97 \cdot 10^{-10}$	0,1065

* Polyphenylacetylen, erhalten durch Polyrekombination bzw. Polymerisation, des synthetisierten Oligomeren mittels Triisopropyl-Bor (4,74 %) bei 180°. Reaktionsdauer 24 Std.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. Bei den studierten Proben (Tabelle 9) stellt man die Gültigkeit des klassischen Exponentialgesetzes der Halbleiter fest:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{2kT}} \tag{7}$$

Für die letzte Probe, mit dem größten Molekulargewicht (M = 2660) wurde die Funktion $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ graphisch dargestellt (Abb. 7) und die Aktivierungsenergie ($Em = 0{,}1065$ eV) berechnet. Für die Mehrzahl der Halbleiter ist der Zahlenwert dieser Größe in den Grenzen von 0,1 – 1 eV inbegriffen.

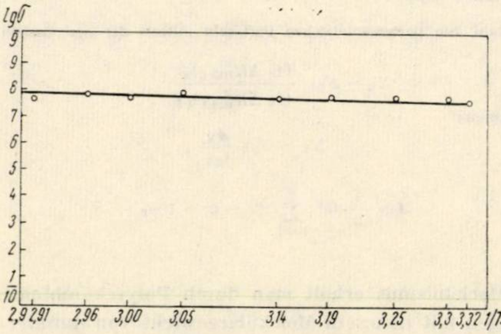


Abb. 7. – Berechnung der Aktivierungsenergie *E* in eV für die Probe Nr. 91

Mittels des Spektrophotometers UR-10 wurden die Absorptionsspektren im IR bei drei unter verschiedenen Bedingungen synthetisierten Proben studiert:

1. In Anwensenheit von Triisopropyl-Bor (5,83 %) bei 191° und einer Reaktionsdauer von 24 Stunden erhaltenes Polyphenylacetylen.

2. Durch das Verfahren der Polyrekombination bei 300° innerhalb 8 Stunden eines Polyphenylacetylens von kleinem Atomgewicht erhaltenes Polyphenylacetylen.

3. Durch „Mischpolymerisation" von Phenylacetylen in Gegenwart von PphA (50 %) von kleinem Molekulargewicht erhaltenes PphA. Die Reaktion wurde bei 300° innerhalb von 7,5 Stunden durchgeführt.

In allen Fällen erhält man identische Absorptionsspektren (Abb. 8), die gekennzeichnet sind durch ein Maximum bei 1600 cm^{-1}, welches den konjugierten Doppelbindungen aus dem Benzolring entspringt, und einem anderen bei 1000–1100 cm^{-1}, das den linearen Polyacetylenen eigen ist.

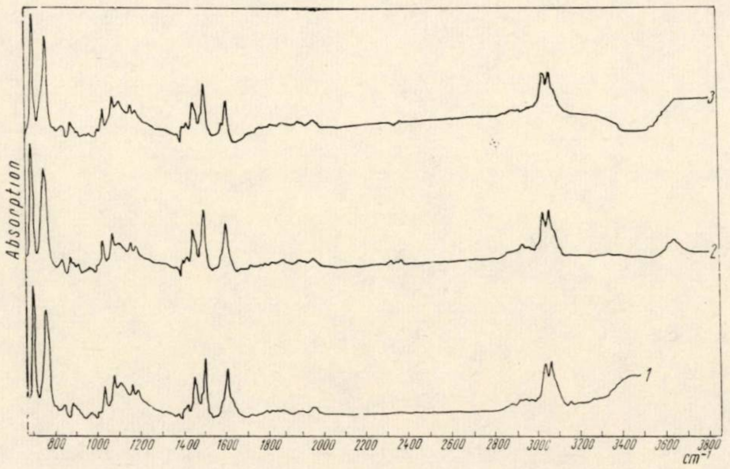
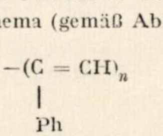


Abb. 8. – IR-Absorptionsspektren von Polyphenylacetylen.

Auf Grund der IR-Kontrolle und chemischer Belege kann man annehmen, daß der Aufbau des Polymers dem folgenden Schema (gemäß Abb. 1) entspricht :



$$-(\underset{\displaystyle Ph}{\underset{|}{C}} = CH)_n$$

3. SCHLUSSFOLGERUNG

Durch die Polymerisation von Phenylacetylen in Anwesenheit von Triisopropyl-Bor bei Temperaturen zwischen 100–190° innerhalb 0,5–24 Stunden erhält man Oligomere und „vivante" Polymere mit thermoresistenten und Halbleiter-Eigenschaften. Die großen Ausbeuten, die vorgelegten kinetischen Ergebnisse, die Eigenschaften dieser Erzeugnisse ermutigen uns zu neuen Forschungen auf dem Gebiete der Polymerisation von Acetylenmonomeren.

Revue Roumaine de Chimie 12, 407 – 419 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 421 – 426 (1967)

L'ÉTUDE DU GREFFAGE PHOTOCHIMIQUE DE L'ACRYLONITRILE SUR LA CARBOXYMÉTHYLCELLULOSE

RADU VASILIU et PROFIRA GOSPODARU

Institut de Chimie « Petru Poni » de l'Académie, Filiale de Jassy,
Aleea Grigore Ghica Vodă 41 A

Reçu le 7 mai 1966

On a étudié le greffage photochimique de l'acrylonitrile sur la carboxyméthylcellulose et on a constaté que le degré de greffage est de 38 %. La fixation de la chaîne polyacrylonitrilique est réalisée au groupement carboxylique du carboxyméthylcellulose. La longueur des chaînes greffées est en moyenne de 6 – 7 anneaux élémentaires. En vertu des résultats obtenus par les données expérimentales, on a expliqué le greffage de l'acrylonitrile sur la carboxyméthylcellulose par un mécanisme peroxydique.

Les recherches récentes dans le domaine des polymères greffés de la cellulose et des dérivés de cellulose avec des monomères vinyliques[1-10] utilisent différentes méthodes en vue de l'initiation du processus de copolymérisation. Toutefois, ces méthodes analysent la cinétique du processus de synthèse plutôt que le mécanisme des réactions d'initiation et de greffage. Il existe dans la littérature relativement peu de données concernant les recherches sur le mécanisme des réactions d'initiation et de greffage des monomères vinyliques sur la cellulose et ses dérivés, en utilisant comme initiateur de copolymérisation l'ion Ce(IV) en présence des radiations ultraviolettes. Dans le mécanisme d'initiation avec le Ce(IV), Cr. Simionescu,[1] Z. Rogovin[3] et V. Stannett[9] admettent la formation de certains radicaux due à la réduction de l'ion Ce(IV) au Ce(III), conformément à la réaction :

$$\text{Cel} + \text{monom-vinylique} + \text{Ce(IV)} = \text{Copol-greffé} + \text{Ce(III)} + \text{H}^+$$

Le présent travail a pour but l'étude du mécanisme de greffage de l'acryloniltrile (AN) sur des pellicules de sodium-carboxyméthylcellulose (Na-CMC).

---

[1] Cr. Simionescu, D. Feldman et C. Vasiliu, « Simpozion de chimia şi tehnologia celulozei », Jassy, **1961**, 43.

[2] G. Mimo et S. Kaiserman, *J. Polymer Sci.*, **31**, 242 (1958).

[3] Z. A. Rogovin, *Vysokomol. Soedineniya*, **6**, 1624 (1964).

[4] R. M. Livshits, V. P. Alachev et Z. A. Rogovin, *Vysokomol. Soedineniya*, **6**, 655 (1964).

[5] J. Schurz, *Khim. i Tekhn. Polymer.*, **6**, 51 (1965).

[6] A. A. Gulina, R. M. Livshits et Z. A. Rogovin, *Khim. Volokna.*, **3**, 29 (1965).

[7] R. M. Livshits et Z. A. Rogovin, *Uspekhi Khim.*, **34**, 1086 (1965).

[8] S. O. Kulkarni, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **9**, 2635 (1965).

[9] V. Stannett, *Tappi*, **47**, 3, 58 A (1964).

[10] V. Stannett, *Tappi*, **47**, 3, 170 (1964).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les épreuves ont été soumises à l'action des radiations ultra-violettes (UV), en employant comme initiateur, des solutions de $Ce(SO_4)_2$, 0,01 M en H_2SO_4, 0,4 M. Les solutions de sulfate de cérium ont été marquées par le Ce^{141}. Le rapport des réactifs, maintenu tout le temps constant, a été de 0,1 g de Na-CMC à 2 ml AN à 20 ml solution de Ce (IV). Les épreuves thermostatées à la température de 20 ± 0,5° ont été irradiées à l'aide d'un fascicule à radiations UV des longueurs d'ondes de 2400—5700 Å, provenant d'une lampe de type PRK-2 de 375 w.

Les meilleures conditions de greffage de l'AN sur le Na-CMC ont été établies par la variation des paramètres suivants :

a, la distance entre la source d'irradiation et le mélange de réaction ;

b, le temps d'irradiation.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les données obtenues concernant le degré de greffage sont inscrites sur la figure 1. On remarque que, pour des temps égaux d'irradiation, le degré de greffage (exprimé par l'accroissement du poids de la pellicule greffée), croît par rapport à la diminution de la distance, ce qui prouve que le greffage dépend de l'intensité du fascicule incident de radiations.

Le greffage de l'An sur le Na-CMC est associé avec l'homopolymérisation de l'AN. Il s'ensuit des données expérimentales (fig. 1) que, pour la distance de 15 cm et pendant 4 heures d'irradiation on obtient un greffage de 40% avec une quantité minimum d'homopolymère. Ces paramètres ont été maintenus constants pendant notre travail.

En déterminant réfractométriquement la solubilité de l'AN en solution de sulfate de cérium acidulée à l'acide sulfurique, on constate une légère solubilité de la pellicule de Na-CMC à son introduction dans le médium de réaction et par conséquent les quantités qu'on pèse après le greffage doivent être modifiées par un facteur de correction déterminé pour chaque épreuve.

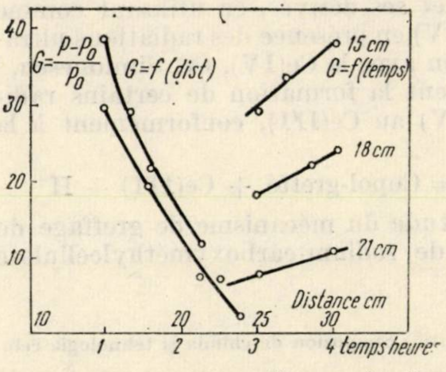


Fig. 1. — Le degré de greffage en fonction du temps et de la distance.

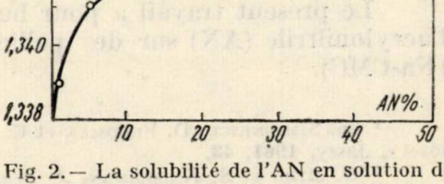


Fig. 2. — La solubilité de l'AN en solution de sulfate de cérium acidulé à l'acide sulfurique.

Afin d'établir le rôle de l'ion Ce(IV) dans le processus d'initiation de la copolymérisation greffée, on a traité au préalable les pellicules de

Na-CMC au sulfate de cérium dans de l'acide sulfurique marqué au cérium radioactif, en obtenant le composé de Ce-CMC, peu soluble, par rapport au Na-CMC.

Après la formation du composé de Ce-CMC on a étudié également sa décomposition, en même temps que le phénomène de greffage. En mesurant la radioactivité des pellicules de Ce-CMC introduites dans le médium de réaction, pour le greffage, à des temps différents d'irradiation en UV, il résulte (fig. 3) que la radioactivité diminue en fonction du temps d'irradiation et respectivement du degré de greffage. Aux temps d'irradiation zéro, le composé retient une quantité de cérium qui ne peut pas être enlevée par des lavages répétés.

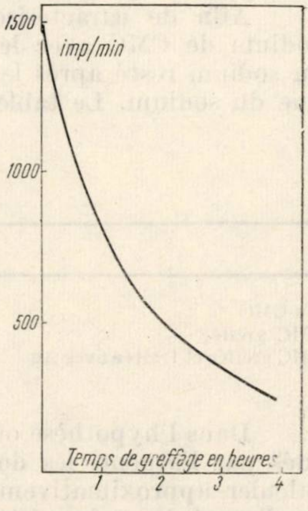


Fig. 3. — La perte de la radioactivité du composé Ce-CMC en fonction du temps de greffage.

Les observations ci-dessus mentionnées confirment qu'il s'agit d'une réaction chimique en vue de la formation d'un sel de cérium à carboxyméthylcellulose.

Pour confirmer l'existence d'un composé chimique de type salin et sa décomposition durant le greffage sous l'action des irradiations UV, on a étudié la formation du composé Ag-CMC dans des solutions d'azotate d'argent marqué par Ag^{110} (tableau 1).

Les mesures de radio activité ont été effectuées sur des échantillons solides à l'aide d'un compteur frontal de type Frieseke-Hoepfner 15 C de 1,5 mg/cm^2. L'erreur relative des mesures est d'environ $\pm 1{,}5\,\%$.

La diminution de la radioactivité pendant l'irradiation indique que le processus chimique consiste dans le remplacement des ions d'argent par des ions de cérium. A leur place se fixent les radicaux PAN, le greffage ayant lieu au groupement carboxylique du CMC.

Tableau 1

Propriétés du composé Ag-CMC

Surface de la pellicule cm^2	Poids en g	Activité de la pellicule traitée avec Ag marqué	Poids en g	Poids de la pellicule après greffage	Activité finale
31,58	0,0830	3520 imp./min.	0,0913	0,1150	260 imp/min.
33,50	0,1015	4840 imp./min.	0,01135	0,1415	420 imp/min.

On doit remarquer aussi que dans ce cas, le remplacement de Ag(I) par le Ce(IV) est favorisé dû à la présence des ions SO_4^{-2} du milieu de la réaction qui forment le Ag_2SO_4 moins soluble que l'Ag-CMC.

La radioactivité restante (approximativement 8%) qu'on décèle finalement sur les pellicules greffées prouve la substitution incomplète des chaînes du type salin sur la surface CMC.

Le décroissement du pourcentage de la radioactivité de l'argent, après le greffage, est, en moyenne, de 92 %.

L'augmentation de l'insolubilité des dérivés salins de CMC dans l'ordre Na $<$ Ce $<$ Ag observée dans les expériences effectuées, nous amène à considérer que, dans les couches superficielles de ces composés, les cations pourraient se substituer conformément à la série ci-dessus mentionnée, en rapport stœchiométrique.

Afin de caractériser quantitativement la réaction incomplète du sodium de CMC avec le PAN – étant donné que l'argent se substitue au sodium resté après le greffage – on a procédé au dosage photométrique du sodium. Le tableau 2 contient quelques-unes de ces données.

Tableau 2

Analyse photométrique du sodium

	g CMC	CMC greffée	NaCl %	Na g	Na %
Na-CMC	0,1308		0,0092	0,00361	2,760
CMC greffée	0,0694	0,0817	0,0014	0,00055	0,792
CMC greffée et traitée avec Ag	0,0854	0,1468	0,0007	0,00027	0,318

Dans l'hypothèse où le greffage aurait lieu à tous les groupes substitués par l'argent, les données des tableaux 1 et 2 nous ont permis de calculer approximativement le nombre de groupes carboxyliques actifs sur l'unité de surface (A), le poids moyen de la chaîne PAN (B) et de là le nombre moyen d'anneaux élémentaires de la chaîne (C). On a trouvé pour $A = 2{,}59 . 10^{18}/\text{cm}^2$, $B = 355$ et $C = 6-7$.

Afin de proposer un mécanisme d'initiation pour le greffage, il est nécessaire de mentionner le fait, connu dans la littérature, [11-12] que l'eau et les solutions aqueuses soumises à l'irradiation UV engendrent des groupements peroxydiques, hydroperoxydiques et particulièrement les radicaux OH ayant la propriété d'initiateurs de polymérisation.

La présence des radicaux peroxydiques en solution irradiée est un résultat direct des radiations UV qui, dans le domaine des longueurs d'onde plus petites que $\lambda = 2500$ Å favorisent la formation des liaisons peroxydiques et, pour des longueurs d'onde plus grandes que celles-ci, leur décomposition.

Haïssinsky [13-14] montre que les radicaux OH ont des propriétés fortement oxydantes et réductibles. La réduction des ions de Ce(IV) n'est pas déterminée par l'action directe des radicaux OH, mais par la formation et la décomposition des composés intermédiaires des types peroxydiques qui apparaissent à la suite de l'addition des hydroxyles à cet ion.

Conformément à la littérature mentionnée le cérium est capable de former des hydroperoxydes de type :

$$\equiv \mathrm{Ce}-\mathrm{O}-\mathrm{O}-\mathrm{H}$$

---

[11] F. S. Dainton, *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, 490 (1948).

[12] V. A. Sarpati, *Anal. rom.-sov.*, **1**, 44 (1963).

[13] M. Haïssinsky, *J. Chem. Phys.*, **48**, 369 (1951).

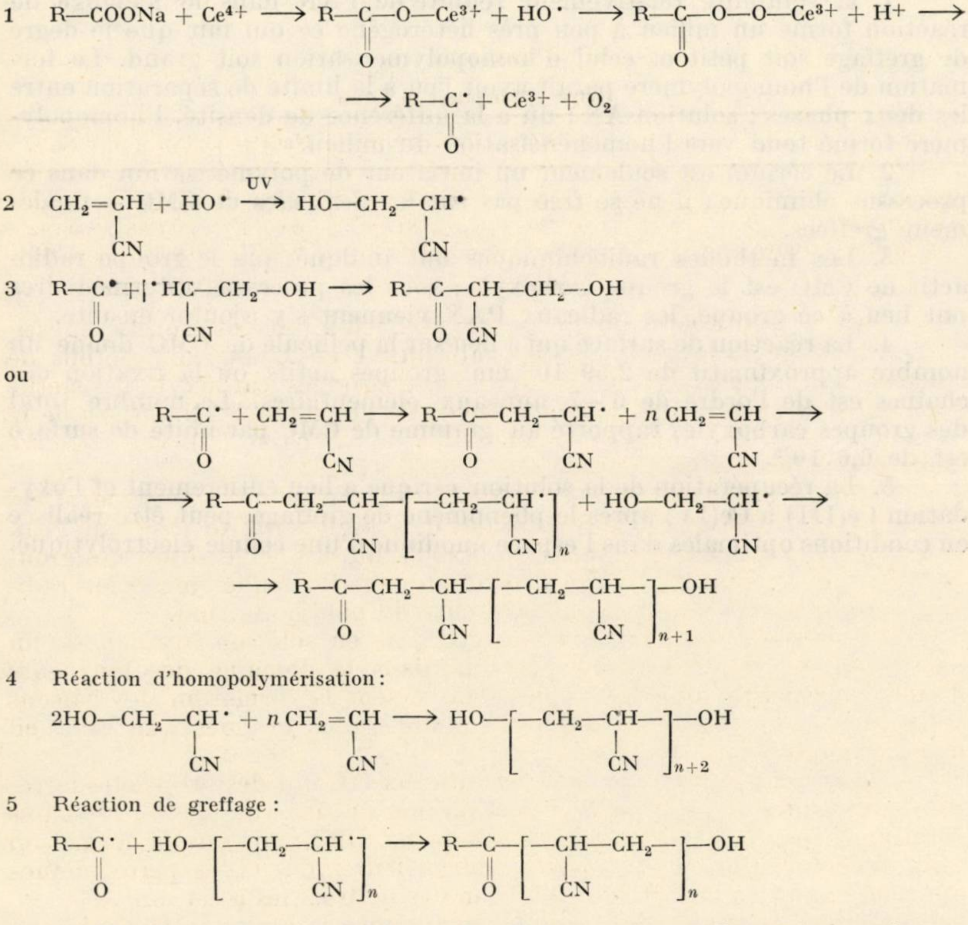
[14] M. Haïssinsky et M. Lefort, *J. Chem. Phys.*, **52**, 542 (1956).

Par l'action des radiations UV la liaison de type salin de CMC se défait par la formation intermédiaire d'une liaison peroxydique capable d'être remplacée par un monomère ou par le radical PAN. Le milieu acide favorise dans ce cas la formation de la liaison peroxydique.

Nous avons supposé que le phénomène aurait lieu conformément aux réactions présentées dans l'annexe 1.

ANNEXE 1

On note avec R l'anneau cellulosique.



1 $$R{-}COONa + Ce^{4+} \longrightarrow R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O{-}Ce^{3+} + HO^{\bullet} \longrightarrow R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}O{-}O{-}Ce^{3+} + H^{+} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}^{\bullet} + Ce^{3+} + O_2$$

2 $$CH_2{=}\underset{\underset{CN}{|}}{CH} + HO^{\bullet} \xrightarrow{UV} HO{-}CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH^{\bullet}}$$

3 $$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}^{\bullet} + |^{\bullet}\underset{\underset{CN}{|}}{HC}{-}CH_2{-}OH \longrightarrow R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}CH_2{-}OH$$

ou

$$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}^{\bullet} + CH_2{=}\underset{\underset{CN}{|}}{CH} \longrightarrow R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH^{\bullet}} + n\,CH_2{=}\underset{\underset{CN}{|}}{CH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}\left[{-}CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH^{\bullet}}\right]_n + HO{-}CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH^{\bullet}} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}\left[{-}CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}\right]_{n+1}{-}OH$$

4 Réaction d'homopolymérisation :

$$2HO{-}CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH^{\bullet}} + n\,CH_2{=}\underset{\underset{CN}{|}}{CH} \longrightarrow HO{-}\left[{-}CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}\right]_{n+2}{-}OH$$

5 Réaction de greffage :

$$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}^{\bullet} + HO{-}\left[{-}CH_2{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH^{\bullet}}\right]_n \longrightarrow R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\left[{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}{-}CH_2{-}\right]_n{-}OH$$

Afin de mettre en évidence les liaisons peroxydiques en présence de l'ion Ce(IV) – accepteur d'électrons – donc confirmer le mécanisme peroxydique proposé pour l'initiation et le greffage, nous avons vérifié le processus chimique par électrolyse où le phénomène d'oxydation du cérium et de formation du polymère est plus facile à poursuivre dans l'espace anodique. Il est certain que dans le cas d'électrolyse de la solution de sulfate de cérium, le processus anodique engendre des peroxydes qui initient la polymérisation. Autant la photopolymérisation que la polymérisation électrochimique ont un mécanisme basé sur la formation des peroxydes par la décomposition desquels ils donnent naissance aux radicaux organiques capables de réactions de polymérisation.

CONCLUSIONS

En étudiant le greffage d'AN sur CMC en solution de $Ce(SO_4)_2$, 0,01 M, en H_2SO_4, 0,4 M, sous l'action des irradiations UV, nous avons constaté :

1. la solubilité relativement réduite de l'AN dans le mélange de réaction forme un milieu à peu près hétérogène ce qui fait que le degré de greffage soit petit et celui d'homopolymérisation soit grand. La formation de l'homopolymère paraît avoir lieu à la limite de séparation entre les deux phases : solution-AN ; dû à la différence de densité, l'homopolymère formé tend vers l'homogénéisation du milieu.

2. Le cérium est seulement un initiateur de polymérisation dans ce processus chimique ; il ne se fixe pas sur les pellicules de CMC — finalement greffées.

3. Les méthodes radiochimiques ont indiqué que le groupe radioactif de CMC est le groupe carboxyle ; tous les processus intermédiaires ont lieu à ce groupe, les radicaux PAN viennent s'y ajouter ensuite.

4. La réaction de surface qui a lieu sur la pellicule de CMC donne un nombre approximatif de $2{,}59 . 10^{18}/cm^2$ groupes actifs où la fixation des chaînes est de l'ordre de 6—7 anneaux élémentaires. Le nombre total des groupes carboxyles rapporté au gramme de CMC par unité de surface est de $6{,}6 . 10^{18}$.

5. La récupération de la solution cérique a lieu entièrement et l'oxydation Ce(III) à Ce(IV) après le phénomène de greffage, peut être réalisée en conditions optimales dans l'espace anodique d'une cellule électrolytique.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 427 – 428 (1967)

ARYLTHIAZATHIOLIUM SALTS. THE ACTION OF SULFUR MONOCHLORIDE ON N-SULFINYLARYLAMINES

NICOLAE ARSENESCU
Department of Chemistry, Pedagogical Institute, Piteşti

Received May 5, 1966

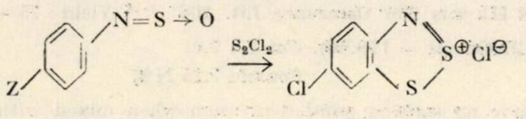
This paper studies the action of sulfur monochloride on some N-sulfinylarylamines in the "Herz reaction" conditions. If the *para* position to the N-sulfinyl group is occupied by one of the following groups: nitro, bromine or iodine, these are eliminated during the reaction and replaced by chlorine.

In a previous paper,[1] the possibility of obtaining arylthiazathiolium salts (Herz compounds) starting from N-sulfinyl aniline and N-sulfinyl-*ortho*-toluidine has been described.

In the above reaction beside the ring closure, nuclear chlorination readily takes place also in the *para* position as to the N-sulfinyl group.

The aim of the present study is to determine the action of sulfur monochloride on N-sulfinyl-4-chloro-aniline, N-sulfinyl-4-bromo-aniline, N-sulfinyl-4-iodo-aniline and N-sulfinyl-4-nitro-aniline in order to find a new way for extending this reaction, by considering the large utilization possibilities of the Herz compounds and their derivatives in organic synthesis.[2,3]

Treatment of the above mentioned N-sulfinyl-arylamines with sulfur monochloride leads to the forming of the same product: 6-chloro-1,3,2-benzo-thiazathiolium chloride (I):



$Z = NO_2$, Cl, Br, I

I

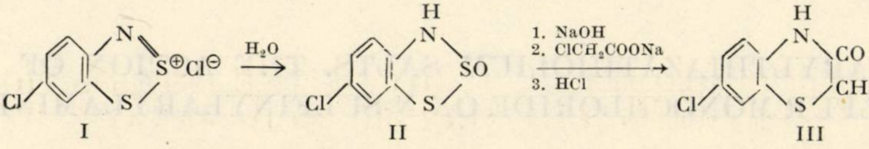
This was verified in the following manner: the product obtained by this reaction was hydrolysed with water obtaining 6-chloro-3H-1,2,3-benzodithiazole-2-oxide (II). Treatment of II with sodium hydroxide, sodium monochloroacetate and then with hydrochloric acid at 60° leads to the same substance 7-chloro-3-ceto-2,3-dihydrobenzo-1,4-thiazine (III) :

---

[1] O. Maior and N. Arsenescu, *Anal. Univ. Buc.*, **2**, 25 (1965).

[2] W. K. Warburton, *Chem. Rev.*, **57**, 1011 (1957).

[3] A. Funke, G. Funke and B. Millet, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 1524.



Substitution in the *para* position of the benzene nucleus usually occurs during a Herz reaction, and if this position is already occupied replacement by chlorine may occur.[1,2,4,5,6]

The results obtained are similar to those observed with the aromatic amines during the Herz reaction, and they are a severe limitation of this method.

EXPERIMENTAL

Materials. The N-sulfinylarylamines used were prepared by the methods of Michaelis[8] and Kresze-Smalla[7] from the corresponding substituted arylamines and thionyl chloride.

The reaction of N-sulfinylarylamines with sulfur monochloride. 50 cc sulfur monochloride have been poured into a 250 cc round-bottomed flask provided with a reflux condenser carrying a drying tube.

Then 0.1 M n-sulfinylarylamine was added.

The flask was heated up to about 60–70°, on a water bath, for 14 hours with occasional shaking. Hydrogen chloride gas evolved and the colour of the reaction mixture changed from yellow to reddish-brown.

The reaction mixture was now allowed to cool at room temperature, and 100 cc dry benzene was added. The dark brown product was filtered off, washed with enough benzene to remove the yellow mother liquor, and allowed to dry at room temperature.

The crude Herz compound (I) was hydrolised on a Büchner funnel, in low vacuum, with water. After a short time 6-chloro-3H-1,2,3-benzodithiazole-2-oxide (II) was collected from filtrate, as a light violet solid, which melted at 104–106° (dec.), lit. 106°.[9] The yield was 15–35 %.

Treatment of 6-chloro-3H-1,2,3-benzodithiazole-2-oxide thus obtained with sodium hydroxide and then with sodium monochloroacetate by the method of Beszubez-Maistenko[9] leads to the formation of 7-chloro-3-ceto-2,3-dihydrobenzo-1,4-thiazine (III). The melting point of this sample of III was 206° (benzene). Lit. 206°.[9,10] Yield : 75–85 %.

Anal. for C_8H_3ClNOS (M = 199.66). *Calcd.* : 7.01
Found : 7.25 N %

This product gave no melting point depression when mixed with the same substance prepared from 6-chloro-1,3,2-benzothiazathiolium chloride obtained after the action of sulfur monochloride on aniline hydrochloride or *para* chloroaniline.

---

[4] K. I. Farington and W. K. Warburton, *Austral. J. Chem.*, **8**, 545 (1955).

[5] K. I. Farington and W. K. Warburton, *Austral. J. Chem.*, **9**, 480 (1956).

[6] G. Vasiliu, O. Maior and N. Arsenescu, *Anal. Univ. Buc.*, **12**, 47 (1963).

[7] G. Kresze and H. Smalla, *Chem. Ber.*, **92**, 1042 (1959).

[8] A. Michaelis, *Liebigs Ann. Chem.*, **274**, 217 (1893).

[9] M. K. Beszubez and V. I. Maistenko, *Zhur. priklad. Khim.*, **12**, 1137 (1939).

[10] Leopold Cassela, German Pat. 367 344 *Friedl.*, **14**, 917 (1926).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 429 – 435 (1967)

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN RIBONUCLEIC ACID (RNA) AND DEOXYRIBONUCLEASE (DN-ASE) ON FILTER PAPER

OSWALD HÖRER, MIRCEA POPESCU and RADU PORTOCALĂ

Department of Inframicrobial Biophysics and Biochemistry. Institut of Inframicrobiology of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Şos. Mihai Bravu 285

Received August 9, 1966

The study by absorption spectrophotometry on paper disks of the interaction of tissular RNA and nucleases permits the determination of the removal of the polyelectrolyte dissociation equilibrium in the system of the hydrolysis at a high degree of sensitivity and the direct evaluation of the degree of polymerisation of RNA even in the presence of large protein amounts.

INTRODUCTION

The UV spectrophotometric study of absorption of small filter paper disks, after impregnation with a RNA solution and drying, permitted the elaboration of a micromethod for the determination [1] and probable estimation of the polymerisation degree of the RNA. [2]

In order to establish the influence of a protein on spectrophotometric data, investigations were carried out on solutions deposited on filter paper disks, with different RNA and nuclease contents at different ionic strengths.

MATERIAL AND METHOD

A total RNA obtained by cold phenol extraction [3] from 1 g mouse brain, was used. In 0.015 M sodium citrate solution, this RNA exhibits characteristic UV spectra with an absorption maximum at 258 mμ and extinction ratio of $E_{280}/E_{230} = 0.49$ at 280 and 260 mμ.

The RNA concentrations were estimated by the extinctions E_{258} determined in the solution, in quartz cells (d = 1 cm), at the wavelength of 258 mμ, on the basis of a standardization curve. However, in general, the concentrations were expressed by E_c extinction corresponding to the height of a layer of 5 μl solution uniformly distributed over a surface equal to that of a paper disk with a diameter of 0.6 cm, $E_c = 1.77 \times 10^{-2} E_{258}$.

---

[1] O. Hörer and M. Popescu, *Analyt. Chim. Acta*, **35**, 6 (1966).

[2] O. Hörer, *Kolloid-Z. u Z. Polymere*, **209**, 180 (1966).

[3] A. Gierrer and G. Schramm, *Nature*, **177**, 702 (1956).

The RN-ase (Schuchardt) and DN-ase (Mann) solutions were prepared by weighing and dissolving the nucleases at the corresponding ratios in 0.015 M citrate buffer.

In order to obtain the mixtures corresponding to three RNA (0.27, 0.54 and 0.81 mg/ml) and DN-ase (0.05, 0.5 and 5.0 mg/ml) concentrations and to four sodium chloride concentrations (0.1, 0.2, 0.4 and 0.8 M), as well as to the reference solutions, without one, two or all three components, the device shown in figure 1 was used. This device is made of fine glass rods, measuring less than 1 mm in diameter; 5 μl of the RNA and DN-ase solutions, four times stronger than the desired mixture, or 5 μl of the solvent, are pipetted with a tapered pipette on two of the three convergent rods of the horizontally lying device. On the third rod 10 μl of a sodium chloride solution twice as concentrated as that desired in the mixture are pipetted. The device is then lifted in a vertical position with the joint tip of the three rods downwards, and the drops become confluent and rapidly mixed.

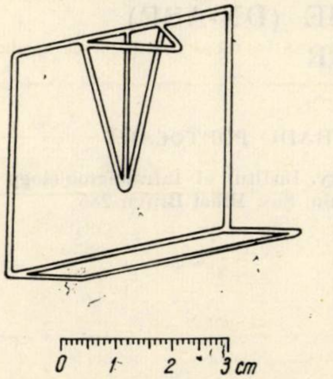


Fig. 1. — Device for preparing a 20 μl mixture of three components (vertical position).

An amount of 5 μl of each of the 80 solutions thus prepared were pipetted on each of the three Schleicher-Schüll 2043 *a* paper disks[1] (∅ = 0.6 cm). After drying in the air, on the glass plate where they became imbibed, the E_r extinction of the paper disks was determined by the transmission of the disks at 260 and 350 mμ wave lengths, according to a method previously described.[1]

RNA samples (E_c = 0.062) without sodium chloride and in 1 M NaCl solution, subjected to the action of RN-ase in solution and on paper disks, were likewise studied.

The spectrophotometric determinations were performed in a universal VSU 1 C. Zeiss — Jena spectrophotometer.

In all experiments the pH was constantly maintained at 6.8 and the sodium citrate concentration at 0.015 M.

EXPERIMENTAL RESULTS

In order to establish the effect of high RN-ase concentrations on E_r extinction on paper disks of the RNA, solutions corresponding to an initial E_c = 0.062 are used, without and in the presence of 0.5 mg/ml RN-ase, at ionic strengths of 0.09 and 1.09.

Table 1 gives the E_r extinction values obtained for the control systems without RN-ase (column I), for the paper disks successively treated (and dried) with 5 μl RN-ase and then with 5 μl RNA solutions (column II). Extinction values in column III refer to disks imbibed

Table 1

Mean extinction values E_r at 260 mμ on paper disks for solutions containing RNA (E_c = 0.065) and RN-ase (0.5 mg/ml) at ionic strengths μ of 0.09 and 1.09

μ	I	II	III	IV
0.090	0.085±0.002	0.148±0.024	0.249±0.009	0.248±0.002
1.090	0.312±0.004	0.314±0.004	0.337±0.007	0.392±0.018

with the solutions obtained immediately after mixing the corresponding RNA and RN-ase solutions, and column IV to the results obtained by treatment of the disks with a mixture stored for 15 min.

Extinction E_r values, determined on paper disks treated with RNA and DN-ase mixtures, at different concentrations and in terms of the ionic strength μ, are shown in table 2.

Table 2

Mean extinction values E_r at 260 mμ on paper disks for solutions containing RNA and DN-ase in different concentrations in terms of ionic strength μ

Conc. DN-ase mg/ml	μ	$10^3 \cdot E_r$			
		$E_c = 0.00$	$E_c = 0.09$	$E_c = 0.18$	$E_c = 0.27$
0.0	0.09	6 ± 10	164 ± 16	218 ± 20	331 ± 15
	0.19	-12 ± 5	156 ± 16	247 ± 17	350 ± 30
	0.29	-24 ± 12	208 ± 2	329 ± 36	396 ± 4
	0.49	-46 ± 11	298 ± 4	440 ± 12	616 ± 33
	0.89	-18 ± 7	460 ± 33	743 ± 21	906 ± 45
0.05	0.09	-7 ± 15	141 ± 16	243 ± 12	311 ± 15
	0.19	-17 ± 4	154 ± 8	219 ± 4	336 ± 13
	0.29	-20 ± 4	179 ± 5	291 ± 2	404 ± 12
	0.49	-24 ± 10	268 ± 13	388 ± 33	530 ± 13
	0.89	-22 ± 7	426 ± 12	682 ± 11	843 ± 26
0.5	0.09	-14 ± 18	152 ± 14	232 ± 8	320 ± 8
	0.19	-9 ± 3	146 ± 4	272 ± 4	349 ± 17
	0.29	-13 ± 2	178 ± 4	328 ± 4	398 ± 22
	0.49	-20 ± 15	261 ± 9	401 ± 2	514 ± 1
	0,89	2 ± 9	394 ± 15	644 ± 18	759 ± 27
5.0	0.09	95 ± 19	218 ± 5	302 ± 2	389 ± 15
	0.19	51 ± 12	222 ± 13	344 ± 6	423 ± 14
	0.29	79 ± 12	244 ± 16	373 ± 2	464 ± 13
	0.49	74 ± 4	261 ± 21	464 ± 10	583 ± 43
	0.89	111 ± 8	384 ± 24	608 ± 13	819 ± 23

DISCUSSION

From table 1 it results that with an ionic strength of $\mu = 0.09$, therefore within the optimal range of RN-ase activity, [4] hydrolysis is rapid and complete immediately after mixing. Thus, the E_r extinction values in columns III and IV are actually equal, increasing by 200% in comparison with the control system without RN-ase (column I). At this ionic strength, successive addition of RN-ase and RNA to the paper disks (column II) produces an increase of only 75% in comparison with the RN-ase free system (column I).

At an ionic strength of $\mu = 1.09$ E_r extinctions in the first two columns are practically equal, and the extinctions in columns III and IV indicate an increase dependent upon the duration of the contact between RNA and DN-ase in the solution. The maximum increase referred to the systems in columns I and II, is of only 22% after 15 min hydrolysis.

---

[4] E. Chargaff and J. Davidson, "The Nucleic Acids", vol. 1, 1st. ed., Academic Press, New York, 1955, p. 573–583.

The great difference between the increase in extinction values following RNA hydrolysis, at extreme ionic strengths, is a property characteristic to paper spectrophotometry, in compliance with previous results. [2]

In order to estimate the effects of the interaction, on paper disks, of DN-ase together with RNA on extinction, the ΔE deviation from additivity was computed algebraically, at a constant ionic strength :

$$\Delta E = (E_r)_{A+D} + (E_r)_0 - [(E_r)_D + (E_r)_A] \tag{1}$$

Extinction of disks with RNA and DN-ase is represented by $(E_r)_{A+D}$, and $(E_r)_A$, $(E_r)_D$ and $(E_r)_0$ represent the extinctions of the controls with RNA or DN-ase alone, or without both components.

Deviations from additivity thus calculated (table 3), are probable as concerns the interactions of the two polyelectrolytes on paper in terms of the ionic strength of the solutions deposited on the paper disks.

Table 3

ΔE additivity deviations of extinctions on paper disks and mean $\overline{\Delta E}$ values in terms of DN-ase concentration and ionic strength μ of the solutions.

Conc. DN-ase mg/ml	μ	$10^3 \cdot \Delta E$			$10^3 \cdot \overline{\Delta E}$
		$E_c = 0.09$	$E_c = 0.18$	$E_c = 0.27$	
0.05	0.09	− 10	+ 38	− 7	+ 7±27
	0.19	+ 3	− 23	− 9	− 10±13
	0.29	− 33	− 42	− 4	− 26±20
	0.49	− 52	− 76	−108	− 79±27
	0.89	− 30	− 57	− 59	− 49±16
0.5	0.09	+ 7	+ 34	+ 9	+ 17±10
	0.19	− 13	+ 22	+ 4	+ 4±14
	0.29	− 41	− 12	− 9	− 21±18
	0.49	− 63	− 65	−127	− 85±36
	0.89	− 86	−119	−167	−124±40
5.0	0.09	− 35	− 5	− 31	− 24±16
	0.19	+ 3	+ 34	+ 10	+ 16±16
	0.29	− 67	− 59	− 35	− 54±15
	0.49	−157	− 96	−153	−135±34
	0.89	−205	−264	−216	−228±32

The casual variations of ΔE additivity deviations in terms of RNA concentrations being very great, no significant dependence of ΔE on E_c results. Hence, the averaged values for all concentrations are given in the last column of table 3. This magnitude permits synoptic estimation of the effects of ionic strength μ and DN-ase concentration on overall extinction of the paper disks with the RNA and DN-ase.

Table 3 shows that, in general, ΔE additivity deviations are negative and therefore the overall extinction determined by transmission on paper disks at 260 mμ, presents a decrease. A steady exception are the systems corresponding to ionic strength $\mu = 0.09$ and a DN-ase concentration of 0.5 mg/ml, and to $\mu = 0.19$ and a DN-ase concentration of 5.0 mg/ml, which exhibits positive ΔE values.

The fact that these positive additivity deviations systematically appear only at low ionic strengths, and that at the higher DN-ase concentration can only be rendered evident to a small extent, points to a hydrolytic process of DNA impurities, taken up in the course of phenol-extraction[5]; since at high DN-ase concentrations DNA presents an induction period of the kinetics of the hydrolysis process.[4]

For discussing the significance of negative ΔE additivity deviations, especially at ionic strengths higher than $\mu = 0.2$, the apparent contribution of RNA $(\Delta E_r^0)_A$ to the extinctions determined on the paper disks may be expressed in compliance with relations (2) and a(3) :

$$(\Delta E_r^0)_A = (E_r)_A - (E_r)_0 \tag{2}$$

$$(\Delta E_r^0)_A = (E_r)_{A+D} - (E_r)_D \tag{3}$$

The apparent contribution of DN-ase $(\Delta E_r^0)_D$ to extinction was calculated in an analogous way on the basis of relation (4) :

$$(\Delta E_r^0)_D = (E_r)_D - (E_r)_0 \tag{4}$$

Figures 2, 3, 4 and 5 represent $(\Delta E_r^0)_A$ values in terms of ionic strength logarithms log μ. Figure 2 also gives $(\Delta E_r^0)_D$ values corresponding to the highest DN-ase concentrations, calculated according to relation (4). For 0.05 and 0.5 mg/ml DN-ase concentrations, too small values are obtained, subjected to high relative errors. Moreover, even with 5 mg/ml DN-ase solutions, $(\Delta E_r^0)_D$ values are much below the lowest values of $(\Delta E_r^0)_A$.

The curves in figures 2, 3, 4 and 5, referring to the apparent contribution to extinction of the RNA paper disks, present two approximately straight segments that intersect at log $\mu \sim \bar{1}.4$ corresponding to an ionic strength of about 0.25.

Bearing in mind that the linearity of RNA extinction on paper disks with the logarithm of electrolyte concentration is a property independent of the nucleic acid polymerization degree[2] and that the molecular weight can be estimated by means of values a/b in relation (5) :

$$(\Delta E_r^0)_A = a + b \log \mu \tag{5}$$

where a and b are empirical constants, the a/b values were calculated for the straight segments corresponding to ionic strengths higher than $\mu = 0.25$. For calculating a/b ratios in table 4 and for plotting the corresponding segments at ionic strengths greater than 0.25, the least square method was used.

The absence of variability of a/b values with RNA concentrations, i.e. with E_c, is clearly demonstrated with solutions containing only RNA or/and 0.05 mg/ml DN-ase. Deviations of 7—11% affect mean a/b values, calculated, for the three RNA concentrations in the presence of 0.5 and

---

[5] R. M. FRANKIN, E. WECKER and C. HENRY, *Virology*, **7**, 220 (1959).

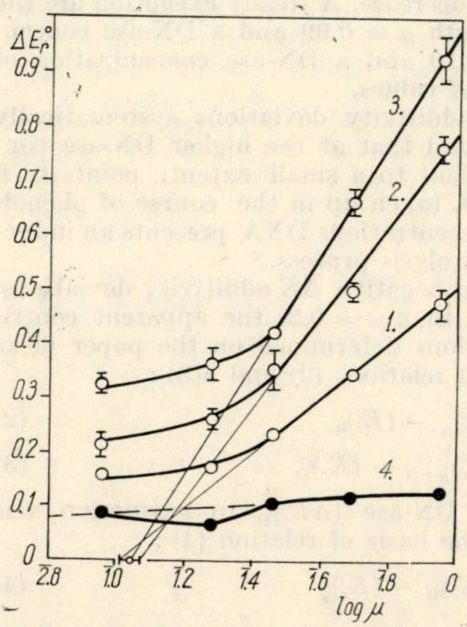


Fig. 2. — Mixtures of RNA without DN-ase(○) and of DN-ase without RNA (●)

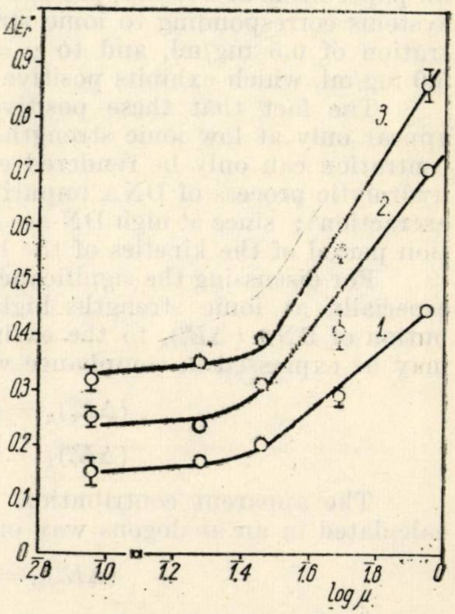


Fig. 3. — Mixtures of RNA with 0.05 mg/ml DN-ase.

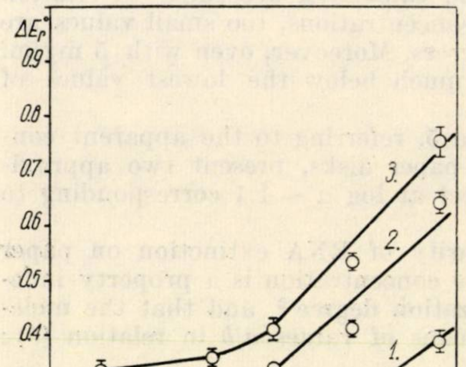


Fig. 4. — Mixtures of RNA with 0.5 mg/ml DN-ase.

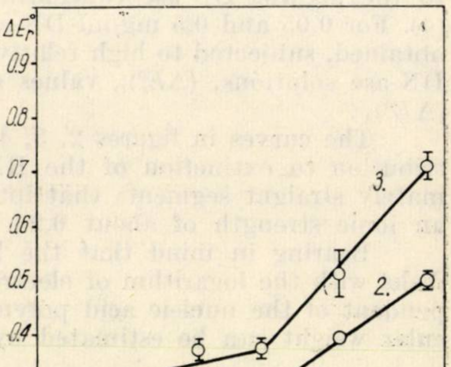


Fig. 5. — Mixtures of RNA with 5.0 mg/ml DN-ase.

$(\Delta E_r^0)_A$ net contribution of RNA to extinction on paper disks at 260 mμ, and $(\Delta E_r^0)_D$ of DN-ase in concentrations of 5.0 mg/ml, in terms of the logarithm of the ionic strength μ. 1, $E_c = 0.09$; 2, $E_c = 0.18$ and 3, $E_c = 0.27$.

5.0 mg/ml DN-ase. An *a/b* value close to unity indicates a molecular weight of the order 10^6, [2] although this segment of the curve, corresponding to ionic strengths over 0.25, may be attributed to the highly polymerized RNA.

The DN-ase macromolecule being compact and the random distribution of its segments on the paper disk not influenced by the ionic strength, the *a/b* ratio determined by extrapolation of the corresponding curve in figure 2 has an approximate value of 3.8, also found for mononucleotides. [2]

On correlating the increase in negative additivity deviations in terms of the increase in ionic strength from $\mu = 0.29$ upwards and of DN-ase concentration (table 3), with the apparent increase of the *a/b* ratio in terms of the magnitude of DN-ase concentration (table 4) it results that both effects may be explained by the competition of the protein against the nucleic acid dissociation — association equilibrium. In this competitoin DN-ase extinction on paper disks is hardly influenced, since its contribution to extinction, as well as the slope of the own extinction in terms of ionic strength is very small. On the other hand, this competition will affect the free charge of the RNA molecules, which will correspond to an apparently lower ionic strength. This is clearly shown by a decrease in the slope *b* of relation (5), which shifts the point of intersection of the straight line with the abscissa, i.e. increase the value of the *a/b* ratio. Thus adsorption competition of RNA and DN-ase on the paper cellulose results.

Table 4

a/b ratio of the straight lines corresponding to relation $\left(\Delta E_r^0\right)_A = a + b \log \mu$ at ionic strengths μ higher than 0.25 in terms of RNA and DN-ase concentrations

Conc. DN-ase mg/ml / E_c	0.0	0.05	0.5	5.0
0.09	0.99	0.91	0.94	1.26
0.18	0.93	0.92	1.15	1,22
0.27	0.95	0.90	1.18	1.10
$\overline{a/b}$	0.96 ± 0.03	0.91 ± 0.01	1.09 ± 0.12	1.19 ± 0.08

In conclusion, the study of the interaction of certain polyelectrolytes on paper disks by spectrophotometry offers some advantages, particularly with biologic macromolecules, since it requires amounts of the order of a few μg of substance for each paper disk; at the same time it is a highly sensitive method for investigating hydrolysis or polymerization processes and ionic or adsorption equilibria.

5.0 mg/ml DN-ase. An a/b value close to unity indicates a molecular weight of the order 10^{5}, although this segment of the curve, corresponding to ionic strengths over 0.25, may be attributed to the highly polymerized RNA.

The DN-ase macromolecule being compact and the random distribution of its segments on the paper disk not influenced by the ionic strength, the a/b ratio determined by extrapolation of the corresponding curve in figure 2 has an approximate value of 0.5, also found for mononucleotides.

In correlating the increase in negative [illegible] [illegible] in terms of the increase in ionic strength from [illegible] to 0.28 [illegible] DN-ase concentration (table 3), with the apparent increase of the a/b ratio in terms of the magnitude of RNA concentration (table 4) it results that both effects may be explained by the competition of the protein against the nucleic acid dissociation — association equilibrium. In this competition DN-ase extinction on paper disks is hardly influenced, since its contribution to extinction as well as the slope of the own extinction in terms of ionic strength is very small. On the other hand, this competition will affect the free charge of the RNA molecules, which will correspond to an apparently lower ionic strength. This is clearly shown by a decrease in the slope b of relation (5), which shifts the point of intersection of the straight line with the abscissa, i.e. increase the value of the a/b ratio. Thus adsorption competition of RNA and DN-ase on the paper cellulose results.

In conclusion, the study of the interaction of certain polyelectrolytes on paper disks by spectrophotometry offers some advantages, particularly with biologic macromolecules, since it requires amounts of the order of a few μg of substance for each paper disk; at the same time it is a highly sensitive method for investigating hydrolysis or polymerization processes and ionic or adsorption equilibria.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 437 – 440 (1967)

L'ÉTAT CHIMIQUE DES ATOMES ^{32}P RÉSULTÉS DE LA RÉACTION NUCLÉAIRE $^{32}S(n, p)^{32}P$ DANS LE SOUFRE ÉLÉMENTAIRE. III

LA CONCENTRATION DU RADIOPHOSPHORE SUR LE PHOSPHORE ROUGE

P. I. BEBEŞEL et C. N. ŢURCANU

Institut de Physique Atomique, CP 35
Bucarest

Reçu le 11 juin 1966

On a étudié la concentration sur le phosphore rouge du radiophosphore résulté de la réaction nucléaire $^{32}S(n, p)\,^{32}P$ dans divers solvants. On a poursuivi la forme chimique de stabilisation du radiophosphore après son extraction du phosphore rouge dans différentes conditions d'extraction. On a établi que le radiophosphore retenu sur le phosphore rouge est sous forme chimique oxydée.

Dans un travail antérieur, [1] nous avons montré que les atomes ^{32}P formés pendant l'irradiation du soufre élémentaire avec des neutrons rapides, se trouvent dans la cible à l'état chimique, capables de réagir avec le pentachlorure de phosphore, en donnant l'oxychlorure de phosphore marqué avec ^{32}P. Nous avons considéré que les atomes ^{32}P sont stabilisés sous une forme oxydée du radiophosphore, vu que les cibles de soufre n'ont pas été désaérées avant l'irradiation, celle-ci ainsi que les expériences étant effectuées en présence de l'air.

Dans les systèmes de réaction étudiés, [1] soufre irradié-solvant-pentachlorure de phosphore, la formation de l'oxychlorure de phosphore marqué avec ^{32}P est possible par la réaction $^{32}Pox + PCl_5 \rightarrow {}^{32}POCl_3$.

Les études antérieures [2–6] ont montré que le radiophosphore, obtenu pendant l'irradiation du sulfure de carbone avec des neutrons rapides, est retenu par la poudre fine de phosphore rouge que l'on y a ajoutée.

Nos expériences montrent aussi que, le radiophosphore obtenu pendant l'irradiation du soufre élémentaire est retenu sur le phosphore rouge.

---

[1] P. I. Bebeşel et C. N. Ţurcanu, *Rev. Roumaine Chim.* **11**, 891 (1966).

[2] O. Erbacher, *Z. phys. Chem.*, **B42**, 173 (1939).

[3] G. Govaerts, *Nature*, **143**, 971, 1103 (1938).

[4] D. E. Hull, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1269 (1941).

[5] O. Z. Jovanovič-Kovacevič *Bull. Inst. Nucl. Sci. « Boris Kidrich »*, Belgrade, **10**,51 (1960).

[6] H. Maier – Leibnitz, *Angew. Chem.*, **51**, 545 (1938).

Dans ces conditions, nous avons étudié sa concentration sur le phosphore rouge dans divers solvants, l'état chimique dans lequel il est retenu sur le phosphore rouge et la forme chimique de stabilisation après l'extraction aqueuse du phosphore rouge.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les cibles de soufre cristallisé d'une pureté chimique *p.a* Merck (100—200 mg) ont été irradiées en ampoules de quartz, en présence de l'air, dans le réacteur VVR-S, à un flux de $5{,}10^{12}$ n/cm^2 s, pendant 30—40 heures.

Après l'irradiation, les cibles ont été dissoutes dans le solvant respectif (sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, trichloréthylène), en y ajoutant la quantité de phosphore rouge (0,1—3 g) et on a refluxé à la température d'ébullition du solvant, dans un bain d'eau, pendant 1—20 heures. Après, on a séparé le phosphore rouge du solvant et on a lavé avec le solvant jusqu'à l'élimination complète du soufre. Le rendement de concentration du radiophosphore a été établi en déterminant l'activité du solvant et du phosphore rouge.

Afin d'établir la répartition de l'activité du radiophosphore dans les formes phosphate et phosphite par la méthode de la radiochromatographie sur papier, nous avons employé un bain chromatographique formé de : alcool-*n* butylique, dioxanne et ammoniaque 25 %, en volumes égaux. Le temps de séparation des spots a été de 18 heures. Nous avons employé des papiers Whatman N° 1 et Schleicher-Schull 2045 a, traités au préalable à l'acide sulfurique.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats obtenus dans l'étude de la concentration du radiophosphore sur le phosphore rouge, dans divers solvants, sont présentés dans le tableau 1. On remarque aussi dans tous les cas que, les rendements de concentration sur le phosphore rouge sont supérieurs à 99%, une agitation d'une heure et la quantité de 0,2 g de phosphore rouge étant suffisantes pour une adsorption presque totale du radiophosphore. Le solvant du soufre n'influe pas sur la valeur du rendement de concentration du radiophosphore.

Tableau 1

Concentration de radiophosphore dans le soufre irradié sur le phosphore rouge dans divers solvants

Solvant	Solvant ml	P rouge g	Temps d'agitation h	Activité imp/m′ 10^7		Rendement de concentration
				Total	dans le P rouge	
Trichloréthylène	25	0,2	2	3,80	3,78	99,54
	15	1,2	3	2,91	2,89	99,48
	20	2,0	10	3,61	3,56	99,02
Tétrachlorure de carbone	25	0,5	15	3,52	3,49	99,60
	15	3,0	20	3,71	3,69	99,35
	10	0,1	1	3,80	3,78	99,40
Sulfure de carbone	15	0,2	2	3,22	3,17	99,0
	20	0,5	4	2,80	2,69	98,90

Dans une série d'expériences, nous avons étudié la forme chimique de stabilisation du radiophosphore, après son extraction aqueuse du phosphore rouge, dans différentes conditions d'extraction. Le tableau 2 montre que dans la presque totalité des cas (97 – 99 %) il est stabilisé sous forme de $^{32}PO_4^{3-}$ et 0,3 – 3 %, seulement sous forme de $^{32}PO_3^{3-}$. On remarque aussi que, même dans l'extraction au phosphite, la radio-activité est concentrée sur le spot de phosphate.

Tableau 2

Répartition de l'activité du radiophosphore sous forme de PO_4^{3-} et PO_3^{3-} après son extraction du phosphore rouge, dans différentes conditions d'extraction

N°	Milieu d'extraction	Activité	
		en PO_4^{3-} %	en PO_3^{3-} %
1	Eau	98,5 98,1	1,5 1,9
2	Acide chlorhydrique 1 N	99,1 99,35	0,9 0,65
3	Hydroxyde de sodium 1 N	99,50 99,20	0,5 0,8
4	Phosphite de sodium 1 N	99,5 99,1	8,5 8,9
5	Phosphate de sodium 1 N	99,7 99,4	0,3 0,6
6	Mélange de phosphite + phosphate	99,6 99,3	0,4 0,7

Ces expériences montrent que le radiophosphore est retenu sur le phosphore rouge sous forme oxydée, stabilisée par hydrolyse en phosphate.

Afin d'examiner l'état chimique dans lequel le radiophosphore est retenu sur le phosphore rouge, après l'élimination du solvant, nous avons ajouté une quantité stœchiométrique de pentachlorure de phosphore en vue de transformer le phosphore rouge en trichlorure de phosphore, suivant la réaction : $P_{rouge} + PCl_5 \rightarrow PCl_3$.

Après la distillation du trichlorure de phosphore formé et son hydrolyse, nous avons poursuivi, par la méthode de la radiochromatographie sur papier, la répartition de l'activité sur les spots de phosphate et phosphite.

Les radiochromatogrammes effectués montrent que dans tous les cas, la concentration de la radio-activité sur le spot de PO_4^{3-} est en proportion de 97 – 99 % et de 1 – 3 % seulement sur le spot de $^{3-}PO_3$.

Ces expériences montrent l'existence de l'oxychlorure de phosphore marqué dans le trichlorure de phosphore, résulté de la réaction $^{32}Pox + PCl_5$, qui par hydrolyse donne $^{32}PO_4^{3-}$.

La formation de l'oxychlorure suppose la rétention du radiophosphore sur le phosphore rouge, sous forme oxydée.

Le fait qu'on n'obtient pas de radio-activité sur le spot $^{32}PO_3^{3-}$ montre l'absence d'un échange isotopique entre le radiophosphore retenu et les atomes de phosphore rouge, ce qui n'est pas observé, même après un contact de 20–30 heures.

Il serait intéressant d'étudier si la stabilisation du radiophosphore en forme oxydée a lieu pendant la dissolution de la cible, pendant la rétention sur le phosphore rouge ou pendant l'irradiation du soufre élémentaire.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 441 – 443 (1967)

L'ÉTAT CHIMIQUE DES ATOMES ^{32}P RÉSULTÉS DE LA RÉACTION NUCLÉAIRE ^{32}S(n, p) ^{32}P DANS LE SOUFRE ÉLÉMENTAIRE. IV

L'INFLUENCE DE L'OXYGÈNE

P. I. BEBEŞEL et C. N. ŢURCANU

Institut de Physique Atomique, CP 35
Bucarest

Reçu le 11 juin 1966

On a étudié l'influence de l'oxygène sur la forme chimique de stabilisation des atomes ^{32}P dans les cibles de soufre irradiées. En travaillant avec des cibles désaérées, les résultats montrent la stabilisation des atomes ^{32}P sous forme élémentaire, capables de réagir avec le pentachlorure de phosphore, en vue de former le trichlorure de phosphore. L'étude met en évidence l'influence de l'oxygène pendant l'irradiation du soufre élémentaire avec des neutrons.

Dans les travaux antérieurs, [1, 2] nous avons identifié l'existence des atomes ^{32}P dans les cibles de soufre irradiées sous forme oxydée.

Dans l'analyse des possibilités d'oxydation des atomes ^{32}P résultés de la réaction nucléaire ^{32}S (n, p) ^{32}P, nous avons considéré deux possibilités :

1. l'oxydation pendant l'irradiation, avec l'oxygène inclus dans le réseau cristallin du soufre ;
2. l'oxydation après l'irradiation pendant l'expérimentation avec l'oxygène atmosphérique présent dans le milieu de la réaction.

Il n'a pas été possible de conclure sur le moment respectif d'oxydation des atomes ^{32}P, vu que toutes les expériences antérieures [1-3] ont été effectuées avec des cibles de soufre aérées et l'expérimentation a eu lieu en présence de l'air.

En conséquence, nos expériences ultérieures ont été effectuées avec des cibles de soufre désaérées, irradiées en ampoules vidées, l'expérimentation ayant lieu en absence de l'air (dans une atmosphère d'azote).

La méthode d'investigation a été la même que celle décrite dans les travaux antérieurs. [1-3] Dans une série d'expériences nous avons poursuivi

---

[1] P. BEBEŞEL et C. N. ŢURCANU, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 891 (1966).

[2] P. BEBEŞEL et C. N. ŢURCANU, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 95 (1967).

[3] P. BEBEŞEL et C. N. ŢURCANU, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 437 (1967).

l'identification de la substance marquée avec ^{32}P, dans le système : soufre irradié Cl_4C, PCl_5 et dans une autre série nous avons étudié la concentration du radiophosphore sur le phosphore rouge ainsi que sa réaction avec le pentachlorure de phosphore.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Afin d'obtenir le soufre désaéré, dans un ballon adapté à un réfrigérant ascendant, on a ajouté 10 g de soufre et 100 ml trichloréthylène et on a refluxé pendant 2–3 heures à la température d'ébullition du trichloréthylène.

La solution de trichloréthylène, déjà bouillante, a été transvasée dans une capsule et introduite dans un exsiccateur à vide avec du $CaCl_2$ anhydre, qui a été ensuite vidé.

Après l'élimination complète du trichloréthylène, le soufre cristallisé a été introduit en ampoules de quartz, vidées à l'aide d'une pompe à vide.

Les ampoules ont été soudées à vide et irradiées dans le réacteur VVR-S pendant 30 heures à un flux de 10^{13} neutrons/cm^2 s.

Après l'irradiation, les ampoules ont été brisées et introduites dans le mélange de réaction de tétrachlorure de carbone-pentachlorure de phosphore, pour une série d'expériences, et dans du trichloréthylène, pour une autre série d'expériences.

Dans le système de réaction soufre irradié, tétrachlorure de carbone et pentachlorure de phosphore, après avoir été refluxé pendant 1 heure, le solvant a été distillé et puis hydrolysé dans l'eau.

Dans une autre série d'expériences, le soufre irradié a été dissous en trichloréthylène et, en y ajoutant du phosphore rouge, on a refluxé pendant 1 heure ; puis le phosphore rouge a été séparé, lavé avec du sulfure de carbone et traité avec le pentachlorure de phosphore. Le trichlorure de phosphore résulté a été distillé et hydrolysé ensuite dans l'eau.

L'identification des formes chimiques du radiophosphore après son hydrolyse a été effectuée par la méthode de la radiochromatographie sur papier, décrite dans un autre travail.[2]

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans le tableau 1 nous avons donné les résultats obtenus par l'irradiation des cibles de soufre aérées et désaérées.

Tableau 1

Répartition de l'activité du radiophosphore sous forme de PO_4^{3-} et PO_3^{-}, en différentes conditions expérimentales

Conditions d'irradiation	Conditions expérimentales après l'irradiation		PO_4^{3-} %	PO_3^{3-} %
Soufre aéré	en présence de l'air	I*	98,5–99,0	1– 1,5
		II**	99,0–99,5	0,5– 1
	en présence de l'azote	I	90,2–94,6	5,4– %,8
		II	95,8–96,7	3,3– 4,2
Soufre désaéré	en présence de l'air	I	10,8–13,5	86,5–89,2
		II	29,7–39,2	60,8–70,3
	en présence de l'azote	I	8,4–10,3	89,7–91,6
		II	25,4–30,1	69,9–74,6

I*, Système de réaction : S irradié + PCl_5 + CCl_4 ; II**, Adsorption sur le phosphore rouge.

On remarque aussi que dans les cas des cibles désaérées, dans les systèmes étudiés (I et II), le radiophosphore prédomine sous forme de phosphite ($^{32}PO_3^{3-}$). Dans les cas des cibles aérées, le radiophosphore est prédominant sous forme de phosphate ($^{32}PO_4^{3-}$).

Evidemment, ces résultats peuvent être interprétés par l'influence de l'oxygène sur la forme chimique de stabilisation du radiophosphore.

On voit que, après l'irradiation des cibles désaérées pendant l'expérimentation, l'oxygène atmosphérique a une influence très réduite sur cette stabilisation. La variation de l'activité du radiophosphore sous forme de PO_4^{3-} et PO_3^{3-}, en présence de l'air et en présence de l'azote n'est pas évidente (tableau 1).

Le radiophosphore n'est pas oxydé par l'oxygène atmosphérique pendant l'expérimentation, dû au fait qu'il est protégé par les nombreuses molécules du solvant. Par l'introduction d'un courant d'oxygène dans le système de réaction, le radiophosphore est oxydé dans une proportion de 95% environ.

L'oxygène inclus dans le réseau cristallin du soufre influe considérablement sur l'état chimique de stabilisation du radiophosphore pendant l'irradiation, c'est-à-dire sur les atomes ^{32}P résultés de la réaction nucléaire primaire ^{32}S (n, p) ^{32}P. Si ces atomes ^{32}P, très mobiles, rencontrent les atomes d'oxygène, ils sont immédiatement oxydés et restent stabilisés sous forme oxydée. C'est le cas des cibles de soufre aérées.

En l'absence de l'oxygène, les atomes ^{32}P restent stabilisés sous forme non oxydée. C'est le cas des cibles de soufre désaérées.

Il s'ensuit que nous pouvons décrire les réactions ayant lieu dans les conditions expérimentales étudiées, de la manière suivante :

Cibles aérées

I. Le système de réaction : soufre irradié, Cl_4C, PCl_5

$^{32}S + n \rightarrow [^{32}P] + p$ (réaction nucléaire) ;

$[^{32}P] + O \rightarrow [^{32}P_{ox}]$ (réaction de stabilisation) ;

$[^{32}P_{ox}] + PCl_5 \rightarrow {}^{32}POCl_3$ (réaction chimique) ;

$^{32}POCl_3 + H_3O \rightarrow {}^{32}PO_4H_3$ (forme identifiée radiochromatographiquement).

II. L'adsorption sur le phosphore rouge

$[^{32}P_{ox}] + P_r \rightarrow P_r[^{32}P_{ox}]$

$P_r[^{32}P_{ox}] + PCl_5 \rightarrow {}^{32}POCl_3 + PCl_3$

Cibles désaérées

$[^{32}P] \rightarrow {}^{32}P$ (réaction de stabilisation) ;

$^{32}P + PCl_5 \rightarrow {}^{32}PCl_3$ (réaction chimique) ;

$^{32}PCl_3 + H_2O \rightarrow {}^{32}PO_3H_3$ (forme identifiée radiochromatographiquement).

Par conséquent nous avons établi l'état chimique des atomes ^{32}P résultés de la réaction nucléaire ^{32}S (n, p) ^{32}P dans le soufre élémentaire et l'influence de l'oxygène sur la forme chimique de stabilisation du radiophosphore.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 441 – 443 (1967)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

La REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ALBANIE, Ndermarja Shtetnore e Botimeve — Tirana ■ R. D. ALLEMANDE, Deutscher Buch-Exp. und -Import, GmbH Leninstrasse 16, 701 Leipzig ■ R. F. ALLEMANDE, Kubon & Sagner, POB 68 — 34 Munich; W. E. Saarbach, POB 1510-6, Cologne ■ AUTRICHE, Globus Buchvertrieb, Salzgries 16 — Vienne XX ■ BELGIQUE, Du Monde Entier, 5, Place St. Jean — Bruxelles ■ R. P. de BULGARIE, Raznoiznos, 1, rue Tzar Assen — Sofia ■ R. P. de CHINE, Waiwen Shudian, POB 88 — Pékin ■ R. P. D. CORÉENNE, Chulphanmul — Pyong-Yang ■ CUBA, Cubartimpex, Calle [illegible] 48 San Pedro — La Havane ■ ESPAGNE, Libreria Herder, Calle de Balmes 26 — Barcelone ■ ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE, Fam Book Service, 69 Fifth Avenue Suite 8 F — New York 10003 N.Y.; Continental Publications, 111, South Meramec Ave., St. Louis, Missouri 63105 ■ FINLANDE, Akateeminen Kirjakauppa, POB 128 — Helsinki ■ FRANCE, Messageries de la Presse Parisienne, 111, Rue Réaumur — Paris 2 ■ GRANDE BRETAGNE, Collet's Holdings Ltd., Denington Industrial Estate, Wellingborough, Northants ■ HONGRIE, Kultura, POB 149 — Budapest 62 ■ ISRAËL, Haifapoc Ltd., 11 Achaaroff Street — Haifa; Lepac, 16 Rambam Street — Tel-Aviv ■ ITALIE, Sa. Co. Lib. Ed. Export-Import, Piazza Margana 33 — Rome ■ JAPON, Nauka Ltd., 2 Kanda Zinbocho, 2 Chome Kiyoda-ku — Tokyo ■ R. P. MONGOLE, Mongolgosknigotorg, Ulan Bator ■ NORVÈGE, Norsk Bokimport, POB 3267 — Oslo ■ PAYS-BAS, Meulenhoff, Beulingstraat 2 — Amsterdam ■ POLOGNE, Ruch, ul. Wilcza 46 — Varsovie ■ PORTUGAL, Livraria Buchholz, Avda Liberdade — Lisbonne ■ SUÈDE, D. C. Fritze, Fredsgatan 2 — Stockholm 16 ■ SUISSE, Pinkus & Co., Froschaugasse 7 — Zurich ■ TCHÉCOSLOVAQUIE, Artia, Ve Smeckach 30 — Prague 1 ■ U.R.S.S., Mejdunarodnaia Kniga, Moscou — G-200 ■ R. D. VIETNAM, So Xuat Nhap, Khau Sach Bao, Hoi Ba Trung 32 — Hanoi ■ R. S. F. de YOUGOSLAVIE, Jugoslovenska Knjiga, Terazije 27 — Belgrade; Forum, Vojvode Mišića 1 — Novisad; Prosveta, Terazije 16/1 — Belgrade.

En Roumanie, vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

RECTIFICATION

The readers are kindly asked to consider the correct title of the paper published in "Revue Roumaine de Chimie", vol. 12, no. 2, page 105 as follows:

"Improved preparative method for N,O-diacetylindoxyl and N-acetylindoxyl".

La **REVUE ROUMAINE DE CHIMIE** paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** – Tirana ■ R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** GmbH Leninstrasse 16–701 Leipzig ■ R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner,** POB 68 – 34 Munich ; **W. E. Saarbach,** POB 1510–6, Cologne ■ AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Selzgries 16 – Vienne XX ■ BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean – Bruxelles ■ R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan – Sofia ■ R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 – Pékin ■ R. P. D. CORÉENNE, **Chulphanmul** – Pyong-Yang ■ CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48 San Pedro – La Havane ■ ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 – Barcelone ■ ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE, **Fam Book Service,** 69 Fifth Avenue Suite 8 F—New York 10003, N.Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave., St. Louis, Missouri 63105 ■ FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 – Helsinki ■ FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur – Paris 2 ■ GRANDE BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough, Northants ■ HONGRIE, **Kultura,** POB 149 – Budapest 62 ■ ISRAËL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street — Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street – Tel-Aviv ■ ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 – Rome ■ JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku – Tokyo ■ R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ■ NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 – Oslo ■ PAYS-BAS, **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 – Amsterdam ■ POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 – Varsovie ■ PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade – Lisbonne ■ SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgatan 2 – Stockholm 16 ■ SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 – Zurich ■ TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 – Prague I ■ U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou – G-200 ■ R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 – Hanoï ■ R. S. F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 – Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica – Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 – Belgrade.

En Roumanie, vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

Renouvelez votre abonnement aux publications
périodiques parues aux
ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA
RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Revue Roumaine de Biochimie
Studii și Cercetări de Chimie
Studii și Cercetări de Biochimie

PRINTED IN ROMANIA

1967 JUL - 5

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală** (Traité de biochimie végétale), Ire partie, **Fitochimie**, Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + + 2 pl., 41 lei ; IIe vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei, IIIe vol. 1966, 773 p. 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică.** Teorie şi practică (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

KAZIMIERS GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964, 133 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), traduit du russe, 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24.—27. September 1961), 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

À PARAÎTRE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală** (Traité de biochimie végétale), Ire partie, **Fitochimie**, IVe vol.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires).

I. P. „Informaţia" — c. 5108

43426

Lei 12

F 1103

R

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

REFERÁLVA

TOME 12
N° 5
Mai 1967

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

12, 445–604 (1967), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Pr G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE
23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 12, N° 5 Mai 1967

ORSZÁGOS SZÉCHÉNYI KÖNYVTÁR

Page

GRIGORE POPA und CONSTANTIN PĂTROESCU, Spektrophotometrische Untersuchung der Reaktion zwischen In(III) und Nilblau A 447–451

CONSTANTIN GH. MACAROVICI und GERHARD SCHMID T, Komplexverbindungen mit Diphenylderivaten. XX. Komplexverbindungen der Kupfer(II)-diphenylcarbonate mit Anilin und Diaminodiphenylen . . 453–461 ✓

CONSTANTIN GH. MACAROVICI et AUREL DORUŢIU, Combinaisons complexes aux dérivés diphényliques. XXI. Combinaisons complexes des sels de mercure(II) avec des acides aliphatiques et le *p*, *p*′-diaminodiphénylméthane 463–469

A. POPESCU, E. SEGAL, E. BĂDĂRĂU et D. FĂTU, Les propriétés des catalyseurs solides. L'analyse thermodifférentielle, l'analyse thermogravimétrique et la susceptibilité magnétique des catalyseurs à base d'oxyde de molybdène—oxyde de fer 471–477

ALEXANDRU DUCA und TRAIAN BUDIU, Heteropolymolybdate. Bestimmung der Instabilitätskonstanten durch das papierchromatographische Verfahren 479–483 ✓

Z. GROPŞIANU, D. KOHN und A. IOVI, Zum Studium des Verdampfens von Harnstofflösungen. I 485–491

MARCEL BOSTAN et MARGARETA P. PONI, Sels complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique. V. Complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec le baryum et des bases du groupe de la pyridine 493–501

CANDIN LITEANU, FLORIN MĂRGINEANU and DAN MACAROVICI, Thin-layer thermochromatography. I. The separation of diamidophosphates from triamidophosphates . . . . 503–509 ✓

SIMON FIŞEL, LUCIA ROMAN, ION POPESCU et MARGARETA PONI, Combinaisons zinc-diarylamides . . . . 511–515 ✓

CANDIN LITEANU et ELENA HOPÂRTEAN, Le titrage conductométrique à résistance indicatrice. I. Le titrage conductométrique de l'acide chlorhydrique en solutions concentrées de chlorure de sodium 517–522

RADU RALEA, CEZAR UNGURENAŞU und ILEANA MAXIM, Polytitanocene. I. Methacryltitanocene 523–527

Rev. Roumaine Chim. **12**, 445–604 (1967), Bucarest

I. TEOREANU et M. GEORGESCU, Activation de quelques composés alumineux appartenant au système $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 529–534

F. A. CUIBAN, V. BADEA and G. V. PESCARU, Peptides. I. Peptide syntheses of glutamic acid . . . . 535–539 √

E. IVANA and E. POPA, Absorption spectrum of NO_3^- in molten hydrated nitrates of Co^{+2}, Ni^{+2} and Cd^{+2} 541–546

ELENA NICOARĂ, GHEORGHE ILLYES, MARIA ŞUTEU and CORNEL BODEA, The conformation of crustaxanthin 547–552

C. DRĂGULESCU, R. POMOJE, I. MENESSY und CORNELIA MIHĂESCU, Metallkomplexe der N-Carboxymethyl-anthranylsäure (Phenylglycin-ortho-carbonsäure). I. Über das Ligandenspektrum 553–559

A. BALINT, A. DEMIAN und J. REICHEL, Absorptions - und Reflexionsspektren von 3,6-Dichlor-2,5-diarylamino-1,4-benzochinonen 561–567

CANDIN LITEANU, IOAN AL. CRIŞAN und GERTRUD THEISS, Die Bestimmung des Silbers(I) mit Komplexon III durch eine neue Substitutionsmethode und doppelte Titration 569–572

I. G. MURGULESCU, T. ONCESCU, J. PĂUN and I. MIHALCEA, The radiolysis of the complex oxalates in aqueous solutions. I. Kinetics and mechanism of the radiolysis of Co-trisoxalato-complex in aqueous solution . . 573–581

MARGARETA POPOVICI, VIORICA IOAN, M. ELIAN and C. D. NENITZESCU, Synthesis and reactions of 6-phenyl-2 : 3-benzobicyclo [3.1.0] hex-2-en-4-one 583–588

P. SZENTGYÖRGYI, The determination of sorption parameters of stabilized nickel catalysts 589–595

P. SZENTGYÖRGYI, Measurement of the $Ni-Cr_2O_3$ catalyst activity by means of the benzene hydrogenation reaction . . . . 597–604 √

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 447–451 (1967)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

SPEKTROPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER REAKTION ZWISCHEN IN(III) UND NILBLAU A

GRIGORE POPA und CONSTANTIN PĂTROESCU
vom Laboratorium für Analytische Chemie, Universität Bukarest, Splaiul Independenţei, 89

Eingegangen am 30. März 1966

Für die photometrische Bestimmung des In(III) wird Nilblau A vorgeschlagen. Die Methode beruht auf der Bildung der Verbindung Bromindat-Nilblau A in 2,2 n HBr.

Diese wird mit einem Benzol-Äthyläther-Gemisch (1 :1) extrahiert. Das Absorptionsmaximum befindet sich bei 640 mμ. Das Lambert-Beersche Gesetz bewahrheitet sich zwischen den Grenzen von 0,2–4 μg In/ml Extrakt. Das Verbindungsverhältnis In/R ist gleich 1 : 1. Diese Methode erlaubt die Bestimmung des In(III) in Gegenwart von Al(III), Ga(III) und Tl(I) bis zu den Verhältnissen In/Al = 1/1000 ; In/Ga = 1/80 ; In/Tl = 1/50.

Die Verwendungen der organischen, basischen Farbstoffe bei der spektrophotometrischen Bestimmung des In(III) sind in der einschlägigen Fachliteratur bekannt. Gute Ergebnisse wurden bei Verwendung von Kristallviolett,[1] Brillantgrün,[2] Malachitgrün[3] u.a. erzielt.

Andere organische basische Farbstoffe geben mit dem In(III)-Ion Fluoreszenzreaktionen und zwar : Rhodamin Zv,[4] Rhodamin 6zh,[5] Rhodamin S,[6] und Rhodamin 3B.[7] Diese Eigenschaft wurde für die quantitative Bestimmung des genannten Metalles untersucht.

In einer anderen Arbeit, haben wir für die spektrophotometrische Bestimmung des In(III) in Gegenwart von Al(III), Ga(III) Tl(I) Viktoriablau[8] verwendet.

---

[1] S. C. Hsii und C. C. Wang, *K'o Hscüch Tiung Pao*, **13**, 430 (1959) ; *Chem. Abstr.*, **54**, 4260 (1960).

[2] C. Liteanu und E. Cordoş, *Bul. Inst. Politeh. Iaşi* **7**, 127 (1961).

[3] T. Matsuo, S. Funada, H. Koide und M. Suzuki, *Bunseki Kagaku*, **13**, 763 (1964); *Chem. Abstr.*, **61**, 11322 (1964).

[4] I. A. Blyum und T. K. Dushina, *Zavodskaya Lab.*, **25**, 137 (1959).

[5] I. S. Levin und T. G. Azarenko, *Zavodskaya Lab.*, **28**, 1313 (1962).

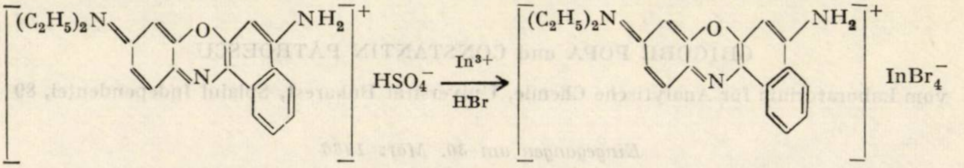
[6] A.K. Babko und Z. I. Chalaya, *Zhur. analit. Khim.*, **18**, 570 (1963).

[7] Ya. Glovadskii, A. P. Golovina, L. V. Levshin und Yu. A. Mittsel, *Z. analyt. Chem.*, 19, 693 (1964).

[8] Gr. Popa und C. Pătroescu, *Anal. Univ. Buc., Seria Ştiinţ. Nat., Chim.*, (unter Druck)

In der vorliegenden Arbeit schlagen wir für die spektrophotometrische Bestimmung des In(III) den Farbstoff Nilblau A vor (Erzeugnis der Firma Riedel de Haën A.G.).

Im Medium von 2—2,5 n HBr bildet sich Bromindat-Nilblau :



Die gebildete Verbindung wird mit einem Gemisch von Äthyläther und Benzol (1 :1) extrahiert und am Pulfrich Zeiss Jena Apparat horizontal bei 610 mμ (S61) oder am Spektralphotometer VSU-1 Zeiss Jena bei 640 mμ photometriert.

Das extrahierte Bromindat-Nilblau A ist blauviolett, während das extrahierte Reagens rotorange ist.

Das In(III)-Extrakt besitzt fluoreszierende Eigenschaften, welche wir in einer späteren Arbeit behandeln werden.

ARBEITSWEISE

Es wurden folgende Reagenzien verwendet :

1. $InCl_3$-Lösung mit 100 μg In/ml (gravimetrisch dosiert) ;
2. 40 %ige HBr-Lösung ;
3. 0,2 %ige wäßr. $C_{20}H_{20}ON_3.HSO_4$-Lösung ;
4. C_6H_6 *p.a* ;
5. $C_2H_5OC_2H_5$ *p.a* ;

In 100 ml-Tropftrichter werden 0,25 ; 0,50 ; 1 ; 1,5 und 2 ml $InCl_3$-Lösung mit der Pipette gefüllt. Man fügt 3 ml HBr, 5 ml Reagens und soviel Wasser dazu, daß sich in jedem Trichter dasselbe Volumen wäßr. Lösung befindet (10 ml). Die Kontrollproben werden in derselben Weise hergestellt, mit dem Unterschied, daß statt der In(III)-Lösung dieselben Mengen Wasser einpipettiert werden. Nun werden in jeden Trichter 20 ml Benzol-Äthyläther-Gemisch (1 : 1) zugegeben und 2 min kräftig umgeschüttelt.

Nach der Trennung der Phasen werden die Benzol-Äther Extrakte in Meßkolben von 25 ml Inhalt gefüllt. die Tropftrichter mit 5 ml Lösungsgemisch gespült und die Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt. Die Extrakte werden mit einem horizontalen Pulfrich Spektralphotometer, oder mit einem Einstrahlgerät VSU—1 Zeiss-Jena photometriert. Es wurde auch mit kleineren Mengen wäßr. Lösung gearbeitet (5 ml wäßr. Phase) wobei eine erhöhte Sensibilität der Reaktion erhalten wurde.

Die Stabilität der Verbindung Bromindat-Nilblau beträgt 12 Std., danach fällt sie langsam, so daß nach weiteren 12 Std. die Extinktion um 1/10 abnimmt.

AUSLEGUNG DER RESULTATE

Um die optimalen Bedingungen für die Bildung des Bromindat-Nilblaus festzulegen, wurde der Einfluß der Konzentration an HBr, der Konzentration an Reagens, als auch der Einfluß des Volumens der wäßrigen Phase, an Proben, die 4μg In/ml Extrakt enthalten, untersucht.

In der graphischen Darstellung (Abb. 1) werden die Änderungen der Extinktion in Abhängigkeit von der Normalität der HBr-Lösung gegeben.

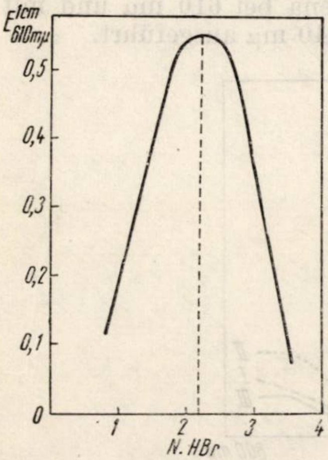


Abb. 1 — Graphische Darstellung der Extinktion in Funktion von der Normalität der HBr-Lösung.

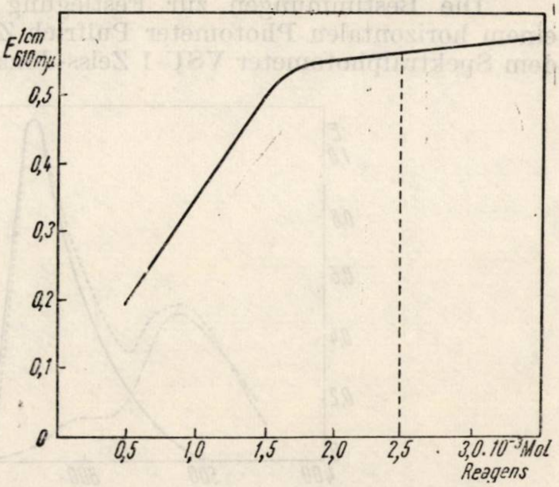


Abb. 2 — Graphische Darstellung der Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration des Reagens.

Hieraus folgt, daß die maximale Extinktion, bei 2—2,5 n HBr erhalten wird.

In der graphischen Darstellung ist die Veränderung der Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration des Reagens gegeben. (Abb. 2).

Aus der Zeichnung geht hervor, daß die maximale Extinktion bei der Zugabe von wenigstens 4 ml 0,2 %igem Reagens erhalten wird.

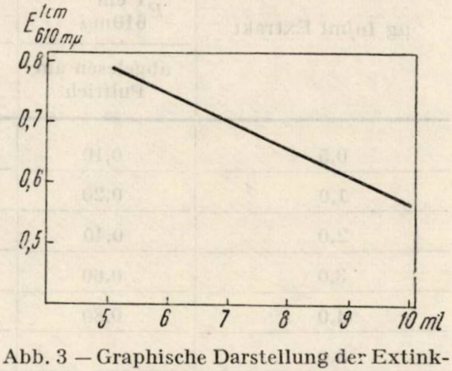


Abb. 3 — Graphische Darstellung der Extinktion in Abhängigkeit vom Volumen der wäßrigen Phase.

Im folgenden wird die Veränderung der Extinktion in Abhängigkeit des Volumens der wäßrigen Phase gegeben.

Wie aus Abb. 3 hervorgeht, verändert sich die Extinktion mit dem Volumen der wäßrigen Phase, deshalb ist es notwendig, bei den Bestimmungen dasselbe Volumen an wäßriger Phase beizubehalten.

Für die Bestimmung der der optimalen optischen Dichte entsprechenden Wellenlänge, wurde an einem Beckmanschen Spektralphotometer eine Probe untersucht die 4 μg In/ml Extrakt enthält (das Volumen der wäßrigen Phase ist 5 ml). Die dazugehörige graphische Darstellung ist in Abb. 4 gegeben.

Aus dieser Darstellung geht hervor, daß das Maximum der Absorption der Verbindung bei 640 mμ liegt, während dasjenige des Reagens bei 530 mμ liegt.

Das Bromindat-Nilblau folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz, wie aus Tabelle 1 und aus Abb. 5 hervorgeht.

Die Bestimmungen zur Festlegung der Eichkurven wurden mit einem horizontalen Photometer Pulfrich-Zeiss-Jena bei 610 mμ und mit dem Spektralphotometer VSU-1 Zeiss-Jena bei 640 mμ ausgeführt.

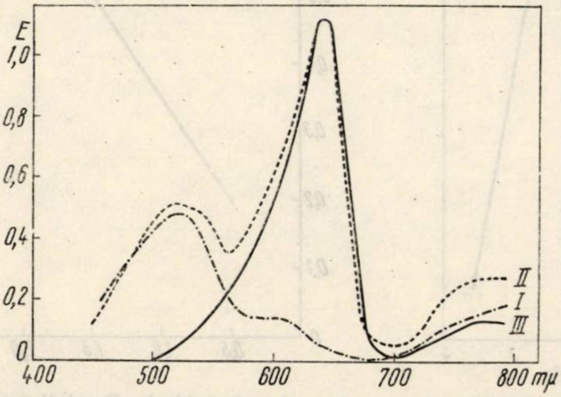


Abb. 4 – Graphische Darstellung der Veränderung der Extinktion in Abhängigkeit von λ : I, Reagens gegenüber Lösungsmittel; II, Verbindung gegenüber Lösungsmittel; III, Verbindung gegenüber Reagens.

Tabelle 1

Darstellung der Extinktionsänderung in Abhängigkeit von der Konzentration des In (III)

	Wäßrige Phase 5 ml		Wäßrige Phase 10 ml	
μg In/ml Extrakt	$E^{1\ \mathrm{cm}}_{610 \mathrm{m}\mu}$	$E^{1\ \mathrm{cm}}_{640\ \mathrm{m}\mu}$	$E^{1\ \mathrm{cm}}_{610\ \mathrm{m}\mu}$	$E^{1\ \mathrm{cm}}_{640\ \mathrm{m}\mu}$
	abgelesen am Pulfrich	abgelesen am VSU-1	abgelesen am Pulfrich	abgelesen am VSU-1
0,5	0,10	0,124		
1,0	0,20	0,249	0,14	0,176
2,0	0,40	0,498	0,28	0,353
3,0	0,60	0,747	0,43	0,530
4,0	0,80	0,997	0,56	0,706
5,0			0,70	0,883
6,0			0,84	1,060

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß das Bromindat-Nilblau, unabhängig vom Volumen der wäßrigen Phase, dem Lambert-Beerschen Gesetz folgt, wobei die Sensibilität der Methode größer ist, wenn mit kleineren Volumen von wäßriger Phase gearbeitet wird. Die Methode erlaubt die Bestimmung von minimalen Mengen In(III) zwischen 0,2 – 4 μg In/ml Extrakt.

Das stöchiometrische Verhältnis in dem sich das In(III) mit dem Nilblau verbindet, wurde mit Hilfe der Methode der kontinuierlichen Veränderlichen nach Job bestimmt. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in Abb. 5 wiedergegeben.

Aus der Zeichnung 5 geht hervor, daß das Bindungsverhältnis In/R =1/1.

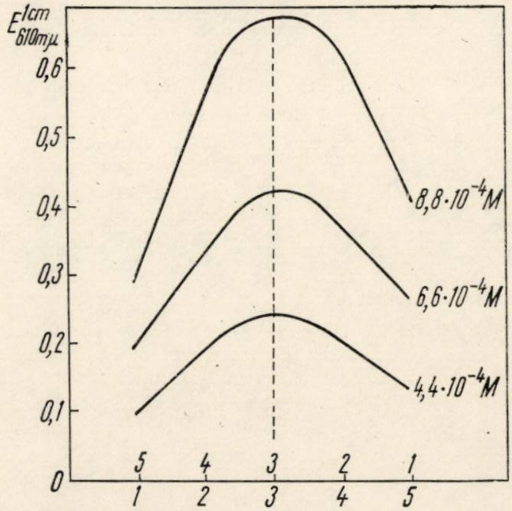


Abb. 5 — Graphische Darstellung der Bestimmung des Verbindungsverhältnisses zwischen In(III) und Reagens.

INTERFERENZEN

Es wurde untersucht, in welcher Weise die Al(III), Ga(III) und Tl(I)-Ionen die Bestimmung des In(III) störend beeinflussen, wobei man schlußfolgern konnte, daß in diesen Arbeitsbedingungen die Bestimmung bis zu den Verhältnissen In/Al = 1/1000 ; In/Ga = 1/80 ; In/Tl = 1/50 durchgeführt werden kann.

In der zweiten Tabelle sind die erhaltenen Werte wiedergegeben.

Tabelle 2

Interferenz der Al (III)-, Ga (III)- und Tl (I)-Ionen

Menge des In, µg		Differenz	Zugefügtes	In/zugefügtes
Zur Analyse genommen	gefunden	µg	Metall	Metall
2	2	—	Al	1/1000
	3,5	+1,5	Ga	1/1000
	4	+2	Tl	1/1000
4	4	—	Al	1/100
	4,1	+0,1	Ga	1/100
	4,5	+0,5	Tl	1/100
6	6	—	Al	1/50
	6	—	Ga	1/50
	6	—	Tl	1/50

Revue Roumaine de Chimie; 12. 447–451 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 453–461 (1967)

KOMPLEXVERBINDUNGEN MIT DIPHENYLDERIVATEN. XX

KOMPLEXVERBINDUNGEN DER KUPFER(II)-DIPHENYLCARBONATE MIT ANILIN UND DIAMINODIPHENYLEN

CONSTANTIN GH. MACAROVICI und GERHARD SCHMIDT
aus dem Laboratorium für Allgemeine Chemie der Babeş-Bolyai Universität, Cluj,
str. Arány János, 11

Eingegangen am 18. Juni 1966

Es wird der Einfluß der Stellung der Carboxyl- und Aminogruppen bei der Komplexbildung von Salzen der Diphenyldicarbonsäuren mit aromatischen Mono- und Diaminen untersucht. Zu diesem Zweck wurden 11 neue Komplexverbindungen der Kupfer(II)-Salze der Diphenyl-2,2′- und Diphenyl-3,3′-dicarbonsäure mit Anilin, 2,2′-, 3,3′- und 4,4′-Diaminodiphenyl, sowie 2,7-Diaminofluoren synthetisiert. Es wurden die IR-Absorptionsspektren der freien Säuren, ihrer Kupfer(II)-Salze, sowie einiger der synthetisierten Komplexverbindungen aufgenommen. Eine Untersuchung, vor allem der Carboxyl- und Aminogruppenschwingungen, gestattete einige Strukturdeutungen. So wurde festgestellt, daß einige der Verbindungen monomer, andere polymer sind. Allgemein kann gesagt werden, daß eine benachbarte Stellung der Carboxylgruppen im Säuremolekül zu monomeren, eine entfernte Stellung, zu polymeren Verbindungen führt.

In einer Reihe von Mitteilungen[1–5] untersuchten wir eine Anzahl der von uns synthetisierten Komplexverbindungen der Kupferalkanoate mit Diaminen des Diphenyls bzw. des Fluorens.

Es schien uns von Interesse, diese Untersuchungen auch auf die komplexen Kupfersalze der symmetrischen Dicarbonsäuren des Diphenyls[6, 7] (Diphenyl-2,2′-, -3,3′- und -4,4′-dicarbonsäure) mit aromatischen

---

[1] Const. Gh. Macarovici, G. Schmidt, *Studii şi Cercetări Chim., Fil. Cluj*, **10**, 59, (1959).

[2] Const. Gh. Macarovici, G. Schmidt, *Studii şi Cercetări Chim., Fil. Cluj*, **10**, 245, (1959).

[3] Const. Gh. Macarovici, G. Schmidt, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, Ser. I, **2**, 103. (1960).

[4] Const. Gh. Macarovici, G. Schmidt, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 303, (1962).

[5] Const. Gh. Macarovici, G. Schmidt, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 693, (1964).

[6] A. I. Vogel, *A textbook of Practical Organic Chemistry*, 3. Aufl., Longmans, Green & Co. Ltd., London, 1956, S. 768.

[7] F. Ullmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **332**, 70 (1904).

Aminen, wie : Anilin, Benzidin, 2,2'-, 3,3'-Diaminodiphenyl,[8] sowie 2,7-Diaminofluoren[9] zu erstrecken. Dabei wurde der Einfluß der Carboxylgruppen bzw. Aminogruppen auf die Eigenschaften und Struktur der beschriebenen Komplexe verfolgt.

In vorliegender Arbeit werden die ersten Ergebnisse dieser Untersuchung mitgeteilt, und zwar die Synthesen und die Auswertung der IR-Spektren einiger der Verbindungen. Die Komplexsalze, die in Tabelle 1 wiedergegeben sind, wurden auf zwei verschiedenen Wegen (siehe Synthese Typ A und Typ B) erhalten. Um Schlüsse bezüglich der Struktur einiger der synthetisierten Verbindungen ziehen zu können, wurden gleichzeitig IR-Absorptionsspektren aufgenommen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Als Ergänzung der Tabelle 1 wurden weiter unten die zwei Synthesetypen, die in vorliegender Arbeit angewandt wurden, beschrieben.

Synthese Typ A

In erster Linie werden die Kupfersalze der Diphenyldicarbonsäuren in folgender Weise hergestellt : Äquimolekulare Mengen Kupferacetat und Diphenyl-2,2'- bzw. -3,3'-dicarbonsäure werden in wässeriger Äthanollösung so lange gekocht, bis sich allmählich eine kristalline Verbindung, das Kupfersalz der betreffenden Diphenyldicarbonsäure, bildet.

0,5 g dieses Salzes werden in 25 ml Isohexanol suspendiert und das betreffende Amin wird hinzugefügt. Das ganze wird unter Rückfluß mehrere Stunden lang gekocht. Die Kochdauer für jede Verbindung ist in Tabelle 1 angegeben. Nach Abkühlen wird abgenutscht und zuerst mit Isohexanol, dann mit Äther gewaschen. Die getrocknete Substanz ist im allgemeinen ein kristallines Pulver.

Synthese Typ B

Diesem Verfahren nach werden die in wässerigem Äthanol gelösten Komponenten bei Zimmertemperatur vermischt. Darauf wird entweder bei Zimmer- oder bei Siedetemperatur einige Minuten gerührt, wobei sich die betreffenden Komplexverbindungen in Form eines mikrokristallinen Pulvers ausscheiden. Nach Abkühlen wird abgenutscht, zuerst mit Äthanol, dann mit Äther nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

AUSWERTUNG DER IR-SPEKTREN EINIGER DER SYNTHETISIERTEN KOMPLEXVERBINDUNGEN

Um einige Strukturfragen der von uns hergestellten Komplexverbindungen zu klären, wurden die IR-Absorptionsspektren der Diphenyl-2,2'- und -3,3'-dicarbonsäure, deren Kupfer(II)-Salze, sowie der Komplexverbindungen : I, II, III, V, VII, VIII, X und XI aufgenommen. Zu diesem Zweck bedienten wir uns eines Spektralphotometers (UR-10, VEB Carl Zeiss, Jena), mit dessen Hilfe die Spektren der zu untersuchenden Verbindungen im Bereich 3600—400 cm^{-1} registriert wurden. Die Proben wurden nach der KBr-Preßtechnik präpariert.

---

[8] St. Niementowschi, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **34**, 3327, (1901).

[9] J. Schmidt, W. Hinderer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **64**, 1793 (1931).

Es wurden vor allem die Schwingungen der COO-, COOH- und NH_2-Gruppen verfolgt, jedoch wurden auch sämtliche —CH— und —C=C-Schwingungen des Benzolkerns identifiziert. Da aber diese unsere Strukturfragen nicht direkt interessieren, wurden sie in vorliegender Mitteilung nicht berücksichtigt.

Diphenyl-2,2′- und -3,3′-dicarbonsäure zeigen zwischen 3300 und 2770 cm^{-1} eine breite Bande, die der Valenzschwingung des Carboxyl-OH zuzuschreiben ist. Die Lage und Form dieser Bande weist in beiden Fällen auf eine Molekülassoziation durch Wasserstoffbrückenbindung (O-H...O)[10] hin. Bei 1700 cm^{-1} erscheint eine starke Bande, die von der Valenzschwingung der Carboxyl-C=O-Gruppe herrührt. Bei 1420 cm^{-1} (Diphenyl-2,2′-dicarbonsäure), bzw. 1436 cm^{-1} (Diphenyl-3,3′-dicarbonsäure) — Tabelle 2 — erscheint je eine Kombinationsbande der CO-Valenzschwingung und der Deformationsschwingung der OH-Gruppe. Außerdem wurden bei 930 cm^{-1} bzw. 925 cm^{-1} je eine Bande mittlerer Stärke identifiziert, die der OH-Deformationsschwingung der Carboxylgruppe der beiden Säuren zuzuschreiben sind.

Im Spektrum des Kupfer(II)-Salzes der Diphenyl-2,2′-dicarbonsäure — Tabelle 2 — verschwinden die COOH-Schwingungen ; dafür treten aber die Valenzschwingungen der COO-Gruppen bei 1640 cm^{-1} (ν_{as}COO) und bei 1409 cm^{-1} (ν_{s}COO) auf. Dies beweist, daß sich das Kupfer(II)-Ion an die zwei benachbarten COO-Gruppen des Säuremoleküls bindet und somit ein einfaches Kupfersalz bildet. Im Spektrum des Kupfersalzes der Diphenyl-3,3′-dicarbonsäure — Tabelle 2 — bleiben die Banden der COOH-Gruppe neben denjenigen des COO-Ions erhalten. Dieser Zustand deutet auf eine Kettenstruktur hin, in der je ein Kupfer(II)-Ion an zwei, von verschiedenen Säuremolekülen stammende COO-Gruppen gebunden ist. An beiden Enden der Kette befinden sich freie im Spektrum nachweisbare COOH-Gruppen. Die breite OH-Valenzschwingungsbande der freien Säure (bei 3300—2770 cm^{-1}), ist im Kupfersalz schmäler und gleichzeitig zu höheren Wellenzahlen, und zwar zu 3500— 3400 cm^{-1}, hin verschoben. Dieses ist ein Zeichen dafür, daß keine Wasserstoffbrücken im Molekül und dadurch auch keine Molekülassoziation mehr vorhanden sind. Die Kupferanalyse (*Ber.* : Cu 18,46 ; *Gef.* : Cu 18,47) deutet auf ein Verhältnis zwischen Cu und Säurerest von 6:7 hin, d.h. auf eine Kette, die aus 6 Kupfer(II)-Ionen und 7 Säuremolekülresten besteht. Wäre die Kette kürzer, z.B. 5Cu: 6 Säurereste, oder länger, z.B. 7Cu :8 Säurereste, so würde der Kupfergehalt 18,04 %, bzw. 18,77 % betragen.

Für die Komplexverbindung ist die Spektrenauswertung durch die teilweise Überlagerung von Carboxyl-Aminogruppenbanden einigermaßen erschwert. Die Spektren der Komplexverbindungen I und II ähneln sich sehr, sie sind beinahe identisch, obwohl die erste Verbindung ein Molekül, die zweite zwei Moleküle Anilin enthält. Daraus folgt, daß die Bindung zwischen Kupferion und Anilin in beiden Komplexen von gleicher Natur und Stärke ist. So zeigen beide Verbindungen drei Banden zwischen 3400 und 3100 cm^{-1}, davon bei 3310 cm^{-1} die antisymmetrische (ν_{as}NH) und bei 3270 cm^{-1} die symmetrische (ν_{s}NH) Valenzschwingung des NH_2.

---

[10] W. Brügl, *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, 2. Aufl., Verlag von Dr. D. Steinkopff, Darmstadt, 1957, S. 362.

Tabelle

Lfd. Nr.	Verbindung	Synthesetyp	Man löst		
			Diphenyl-2,2′-dicarbonsäure	Amin	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$
I	Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat. Anilin	B	0,6 g in 30 ml	0,65 ml Anilin 50 % igem EtOH	0,6 g in 30 ml 50 %igem EtOH
II	Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat. 2 Anilin	B	0,6 g in 30 ml	2,3 ml Anilin 50 %igem EtOH	0,6 g in 30 ml 50 %igem EtOH
III	Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat. Benzidin	A	—	0,6 g Benzidin	—
IV	Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat. Benzidin. H_2O	B	0,6 g in 30 ml	1 g Benzidin 50 %igem EtOH	0,6 g in 30 ml 50 %igem EtOH
V	Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat. 2,2′-Diaminodiphenyl	A	—	0,6 g 2,2′-Diaminodiphenyl	—
VI	Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat. 3,3′-Diaminodiphenyl. H_2O	B	0,6 g in 20 ml	0,9 g 3,3′-Diaminodiphenyl EtOH und 10 ml H_2O	0,6 g in 10 ml EtOH und 20 ml H_2O
VII	Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat. 3,3′-Diaminodiphenyl	B	—„—	—„—	—„—
VIII	2(Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat). 3,3′-Diaminodiphenyl	B	0,6 g in 30 ml	0,45 g 3,3′-Diaminodiphenyl 50 %igem EtOH	0,6 g in 30 ml 50 %igem EtOH
IX	Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat.2(3,3′-Diaminodiphenyl). 4. Isohexanol	A	—	1 g 3,3′-Diaminodiphenyl	—
X	Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat.2,7-Diaminofluoren. H_2O	B	0,6 g in 30 ml	0,45 g 2,7-Diaminofluoren 50 %igem EtOH	0,6 g in 30 ml 50 % igem EtOH
XI	2(Cu-Diphenyl-3,3′-dicarbonat). Benzidin	A	—	0,6 g Benzidin	—

Reaktionsbedingung und Farbe der Verbindung	Bruttoformel und Molekulargewicht	Analysen	
		Ber.	Gef.
5–10 Minuten rühren; grün	$C_{14}H_8CuO_4.C_6H_5NH_2$ (394,9)	Cu 16,09 N 3,54	16,01 3,38
5–10 Minuten rühren; hellgrün	$C_{14}H_8CuO_4.2\ C_6H_5NH_2$ (490,0)	Cu 12,96 N 5,71	13,29 5,65
12 Stunden kochen; grünlichbraun	$C_{14}H_8CuO_4.C_{12}H_8(NH_2)_2$(488,0)	Cu 13,02 N 5,73	13,02 5,63
3–5 Minuten kochen; hellgrün	$C_{14}H_8CuO_4.C_{12}H_8(NH_2)_2\ H_2O$ (506,0)	Cu 12,55 N 5,53	12,43 5,47
4 Stunden kochen; braun	$C_{14}H_8CuO_4.C_{12}H_8(NH_2)_2$ (488,0)	Cu 13,02 N 5,73	12,90 5,63
5–10 Minuten rühren: gelblichgrün	$C_{14}H_8CuO_4.C_{12}H_8(NH_2)_2H_2O$ (506,0)	Cu 12,55 N 5,53 H_2O 3,55	11,76 5,43 3,58
Das Monohydrat wird 24 Stunden über P_2O_5 im Vakuum erhitzt; grün	$C_{14}H_8CuO_4.C_{12}H_8(NH_2)_2$ (488,0)	Cu 13,02 N 5,73	13,17 5,68
10 Minuten rühren; grünblau	$(C_{14}H_8CuO_4)_2.C_{12}H_8(NH_2)_2$ (791,7)	Cu 16,05 N 3,53	15,76 3,75
75 Stunden kochen; braun	$C_{14}H_8CuO_4.\{C_{12}H_8(NH_2)_2\}_2$ $(C_6H_{14}O)_4$ (1080,9)	Cu 5,87 N 5,18 C 68,89	5,69 5,25 68,42
3-5 Minuten rühren; braun	$C_{14}H_8CuO_4.C_{13}H_8(NH_2)_2$ (518,0)	Cu 12,27 N 5,40 H_2O 3,47	11,92 5,55 2,52
2 Stunden kochen; dunkelgrün	$(C_{14}H_8CuO_4)_2.C_{12}H_8(NH_2)_2$ (791,7)	Cu 16,05 N 3,53	15,48 3,66

Tabelle

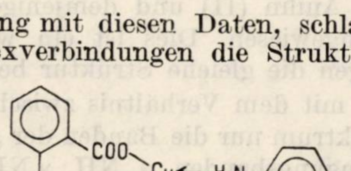
Lft Nr.	Verbindung	νC=O	νOH	OH Def. o.o.p	Kombinationsbande νC=O und νOH Def.i. p.	ν_{as}COO	ν_{s}COO
1.	Diphenyl-2,2′-dicarbonsäure	1700	3300–2770	925	1420	—	—
2.	Diphenyl-3,3′-dicarbonsäure	1700	3300–2770	930	1436	—	—
3.	Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat	—	—	—	—	1640	1409
4.	Cu-Diphenyl-3,3′-dicarbonat	1700	3490–3400	928	1416	1625	1395
5.	Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat. Anilin (I)	—	—	—	—	1610	1405
6.	Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat. 2 Anilin (II)	—	—	—	—	1610	1390
7.	Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat. Benzidin (III)	—	—	—	—	1609	1393
8.	Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat. 2,2′-Diaminodiphenyl (V)	—	—	—	—	1610	1397
9.	2(Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat). 3,3′-Diaminodiphenyl (VIII)	—	—	—	—	1618	1408
10.	Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat. 3,3′-Diaminodiphenyl (VII)	—	—	—	—	1616	1400
11.	Cu-Diphenyl-2,2′-dicarbonat. 2,7-Diaminofluoren (X wasserfrei)	—	—	—	—	1610	1385
12.	2(Cu-Diphenyl-3,3′-dicarbonat). Benzidin (XI)	1700	3490–3400	928	1418	1603	1390

Da diese Banden, im Vergleich zu denen des freien Anilins, zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben sind, folgt, daß die Aminogruppe koordinativ an das Kupfer(II)-Ion gebunden ist. Die Bande bei 3130 cm^{-1} kann als Oberton der Deformationsschwingung der Aminogruppe angesehen werden. Eine Verschiebung um ungefähr 30 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen hin wird auch bei der Deformationsschwingung der komplexgebundenen Aminogruppe beobachtet. Letztere wurde bei 1590 cm^{-1} beobachtet. Die antisymmetrische, bzw. symmetrische Valenzschwingung der COO-Gruppe, tritt bei 1610, bzw. 1405–1390 cm^{-1} auf. In Überein-

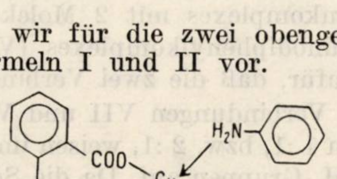
2

ν_{as}NH frei	ν_sNH frei	ν_{as}NH gebunden	ν_sNH gebunden	δNH_2 Oberton	δNH_2 frei	δNH_2 gebunden
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	3310	3270	3130	—	1592
—	—	3310	3260	3130	—	1590
3455	3360	3320	3240	3136	1620	1582
—	—	3315	3255	3130	—	1590
—	—	3380	3311	3150	—	1596
—	—	3375	3300	3140	—	1595
—	—	3330 3295	3240	3140	—	1583
—		3255	3170	3140	—	1580

stimmung mit diesen Daten, schlagen wir für die zwei obengenannten Komplexverbindungen die Strukturformeln I und II vor.



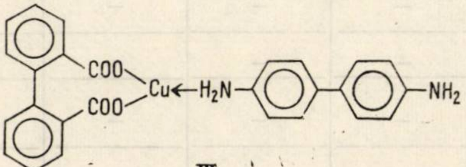
I



II

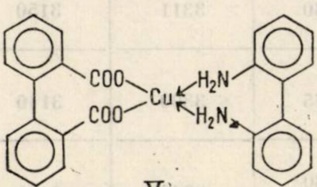
Das Spektrum des Benzidinkomplexes (III) weist sowohl die Banden der gebundenen, als auch die der freien Aminogruppen auf. So treten bei 3455 und 3360 cm^{-1} die Banden der antisymmetrischen und symmetrischen NH-Valenzschwingungen der freien Aminogruppe und bei 3320, bzw. 3240 cm^{-1} diejenigen der koordinativ gebundenen Aminogruppe auf. Ebenso werden zwei Deformationsschwingungsbanden bei 1620 cm^{-1} (freie NH_2-Gruppe) und 1582 cm^{-1} (gebundene NH_2- Gruppe) beobachtet.

In Übereinstimmung mit diesen Daten nehmen wir für den Benzidinkomplex die Struktur III an.



III

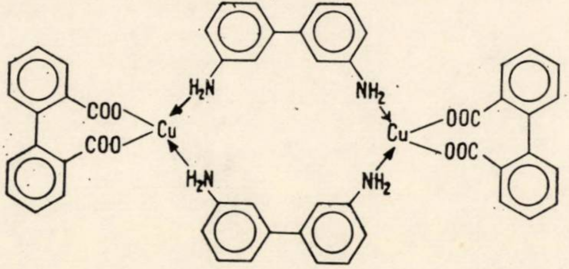
Die Komplexverbindung des 2,2′-Diaminodiphenyls (V), mit dem Verhältnis 1Cu : 1 Amin, zeigt bei 3311 und 3 255 cm^{-1} nur die Valenzschwingungsbanden der koordinativ gebundenen Aminogruppen (ν_{as}NH, ν_sNH). Eine Verschiebung um ungefähr 30 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen hin zeigt auch die NH_2-Deformationsschwingung, die im Spektrum als intensive Bande bei 1590 cm^{-1} erscheint. Die Tatsache einerseits, daß die zwei Aminogruppen im 2,2′-Diaminodiphenylmolekül genügend nahe beieinander stehen um ein und dasselbe Kupferatom koordinativ binden zu können, und anderseits die erhaltenen Spektraldaten, berechtigen uns dieser Verbindung die Strukturformel V zuzuschreiben.



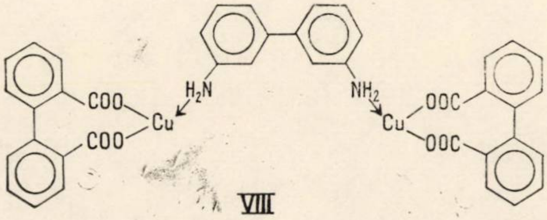
V

Wie ersichtlich, ist das Kupferion tetrakoordiniert und die Verbindung besteht aus einem neungliedrigen und einem siebengliedrigen Ring. Nebenbei sei auf die große Ähnlichkeit zwischen dem Spektrum des Anilinkomplexes mit 2 Molekülen Anilin (II) und demjenigen des 2,2′-Diaminodiphenylkomplexes (V) hingewiesen. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, daß die zwei Verbindungen die gleiche Struktur besitzen.

Die Verbindungen VII und VIII, mit dem Verhältnis zwischen Cu und Amin 1 :1, bzw. 2 :1, weisen im Spektrum nur die Banden der gebundenen NH_2-Gruppen auf. Da die Schwingungsbanden ν_{as}NH, ν_sNH und δNH_2 im Vergleich zu denen des freien Amins um ungefähr 30—50 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben sind, nehmen wir an, daß in beiden Fällen alle Aminogruppen des Diamins koordinativ gebunden sind und die zwei obengenannten Verbindungen wahrscheinlich die Strukturen VII und VIII oder eine Kettenstruktur besitzen.



VII



VIII

Den Spektraldaten nach, muß Verbindung X eine der Verbindung VII analoge Struktur besitzen.

Das Spektrum der Verbindung XI weist zwischen 3490 und 3400 cm^{-1} die OH-Valenzschwingungsbande der Carboxylgruppe auf. Hinsichtlich der Form, Lage und Intensität ist diese derjenigen des einfachen Kupfersalzes gleich. Sämtliche Aminogruppen dieser Komplexverbindung sind koordinativ gebunden. Wahrscheinlich besitzt dieser Typ eine Polymerstruktur, jedoch kann Genaueres erst nach weiteren Untersuchungen dieser Unterklasse ausgesagt werden.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 453 – 461 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, 12, 463–469 (1967)

COMBINAISONS COMPLEXES AUX DÉRIVÉS DIPHÉNYLIQUES. XXI

COMBINAISONS COMPLEXES DES SELS DE MERCURE (II) AVEC DES ACIDES ALIPHATIQUES ET LE p, p'-DIAMINODIPHÉNYLMÉTHANE

CONSTANTIN GH. MACAROVICI et AUREL DORUŢIU

Chaire de Chimie Générale — Université « Babeş-Bolyai » Cluj, str. Arány János, 11

Reçu le 20 avril 1966

On donne les conditions de synthèse de 11 complexes nouveaux obtenus par l'interaction des sels de mercure (II) des acides aliphatiques ($C_2 \ldots C_6, C_8$) et du p, p'-diaminodiphénylméthane. Par l'enregistrement des spectres IR et par leur interprétation, on s'est proposé d'en élucider la structure, en donnant les formulations les plus probables.

Continuant l'étude des combinaisons complexes aux dérivés aminodiphényliques, on a synthétisé une série de complexes formés entre les sels de mercure (II) des acides aliphatiques ($C_2 \ldots C_6$, C_8) avec le p, p'-diaminodiphénylméthane. Afin d'obtenir des indications sur leur structure, on a enregistré et étudié les spectres d'absorption en IR.

En partant des sels de mercure (II) des acides : acétique, propionique, butyrique-n, isobutyrique, valérianique-n, isovalérianique, capronique-n, caprylique-n et lactique et le p, p'-diaminodiphénylméthane, on a synthétisé 11 combinaisons nouvelles, où le rapport de combinaison entre le mercure et la base a été de 1 : 1. Dans la plupart des combinaisons, le rapport entre le mercure et l'acide a été de 1 : 4, et plus rarement de 1 : 2, 1 : 3.

Les combinaisons obtenues ont la composition et l'aspect suivants:

I. $Hg(CH_3COO)_2 \cdot (R-CH_2-R') \cdot 2(CH_3COOH)$ microcristaux aciculaires, légèrement crème

II. $Hg(CH_3CH_2COO)_2 \cdot (R-CH_2-R') \cdot 2(CH_3CH_2COOH)$ microcristaux aciculaires blancs

III. $Hg\{CH_3(CH_2)_2COO\}_2 \cdot (R-CH_2-R') \cdot 2\{CH_3(CH_2)_2COOH\}$ microcristaux aciculaires légèrement beiges

IV. $Hg\{CH_3(CH_2)_2COO\}_2 \cdot (R-CH_2-R')$ microcristaux aciculaires légèrement beiges

V. $Hg\{(CH_3)_2CHCOO\}_2 \cdot (R-CH_2-R') \cdot 2\{(CH_3)_2CHCOOH\}$ microcristaux aciculaires légèrement beiges

VI. $Hg\{CH_3(CH_2)_3COO\}_2 \cdot (R-CH_2-R') \cdot \{CH_3(CH_2)_3COOH\}$ microcristaux aciculaires légèrement beiges

VII. $Hg\{CH_3(CH_2)_3COO\}_2 \cdot (R-CH_2-R') \cdot 2\{CH_3(CH_2)_3COOH\}$ microcristaux aciculaires légèrement beiges

VIII. $Hg\{(CH_3)_2CHCH_2COO\}_2 \cdot (R-CH_2-R') \cdot 2\{(CH_3)_2CHCH_2COOH)$ microcristaux aciculaires beiges

IX. $Hg\{CH_3(CH_2)_4COO\}_2 \cdot (R-CH_2-R') \cdot \{CH_3(CH_2)_4COOH\}$ microcristaux aciculaires légèrement beiges

X. $Hg\{CH_3(CH_2)_6COO\}_2 \cdot (R-CH_2-R') \cdot 2\{CH_3(CH_2)_6COOH\}$ microcristaux aciculaires légèrement jaunes

XI. $Hg\{CH_3CH(OH)COO\}_2 \cdot (R-CH_2-R') \cdot \{CH_3CH(OH)COOH\}$ microcristaux aciculaires légèrement jaunes

($R-CH_2-R' = p, p'$-diaminodiphénylméthane).

La plupart des synthèses ont été effectuées à chaud et en présence d'un excès d'acide organique. On a obtenu les sels de mercure (II) des acides organiques à partir de l'oxyde jaune de mercure (II) et des acides correspondants. La base a été dissoute dans un mélange d'éthanol et d'acide organique, ou bien, seulement dans de l'éthanol.

Les substances obtenues se présentent sous la forme de précipités microcristallins aciculaires, la plupart d'entre elles étant de couleur légèrement beige.

Les complexes synthétisés se dissolvent dans des acides minéraux dilués à froid et dans de l'acide acétique concentré à chaud ; ils se dissolvent aussi dans de l'hydroxyde d'ammonium concentré et dans un excès d'iodure de potassium ; dans l'eau ils se dissolvent un peu à chaud, étant difficilement solubles, même à chaud, dans le méthanol, l'éthanol, l'acétone et le benzène.

Dans des solutions d'eau — méthanol 50 %, ils présentent un caractère acide et colorent en rouge le rouge de méthyle, sauf la combinaison $Hg\{CH_3(CH_2)_2COO\}_2 \cdot (R-CH_2-R')$, qui donne une teinte jaune avec le même indicateur.

Ces combinaisons n'ont pas de points de fusion nets ; elles commencent à fondre à des températures assez basses, comprises entre 93 et 125°.

a. SYNTHÈSE DES SUBSTANCES

1. $Hg\,(CH_3COO)_2 \cdot (R-CH_2-R') \cdot 2(CH_3COOH)$. On dissout à froid 0,5 g d'acétate de mercure (II), respectivement 0,6 g de p, p'-diaminodiphénylméthane, dans un mélange de 3 ml d'acide acétique glacial avec 5 ml d'éthanol. On ajoute la première solution à la deuxième. Il résulte un précipité microcristallin aciculaire, de teinte légèrement crème. Chauffée, la substance fond à 93–94°.

Analyses : (P.M. = 637,08)

Calculé : Hg 31,49 ; N 4,40 ; C 39,58 ; H 4,43

Trouvé : Hg 31,54 ; N 4,77 ; C 39,14 ; H 5,22

2. $Hg(CH_3CH_2COO)_2\cdot(R-CH_2-R')\cdot 2(CH_3CH_2COOH)$. On dissout à chaud 0,5 g d'oxyde jaune de mercure (II) dans 2,5 ml d'acide propionique et l'on verse dans une solution chaude de 0,6 g de *p, p'*-diaminodiphénylméthane dans 2,5 ml d'acide propionique et 10 ml d'éthanol. On obtient un précipité cristallin, aciculaire, presque incolore. On procède par la suite comme pour la substance précédente. La substance commence à fondre avec décomposition entre 105—110°.

On obtient la même substance si l'on dissout séparément l'oxyde de mercure (II) et la base dans 2,5 ml d'acide propionique et 5 ml d'éthanol chacun.

Analyses : (P. M. = 693,20)
Calculé : Hg 28,94 ; N 4,04
Trouvé : Hg 29,65 ; N 4,45

3. $Hg\{CH_3(CH_2)_2COO\}_2\cdot(R-CH_2-R')\cdot 2\{CH_3(CH_2)_2COOH\}$. On dissout à chaud 0,5 g d'oxyde de mercure (II) dans 5 ml d'acide butyrique-*n* et 5 ml d'éthanol et 0,6 g de *p, p'*-diaminodiphénylméthane dans 5 ml d'éthanol et 5 ml d'acide butyrique-*n*. Après filtration des solutions, on verse la solution chaude de base dans la solution chaude de butyrate de mercure (II). On obtient aussitôt un précipité cristallin, aciculaire, très faiblement beige, dans toute la masse de la solution. Après refroidissement, on sèche entre des papiers de filtre et sous vide.

On obtient la même substance si l'on verse la solution du sel de mercure (II) dans la solution de base, et le précipité est lavé avec un peu d'alcool.

La substance fond entre 102—108° avec décomposition.

Analyses : (P. M. = 749,30)
Calculé : Hg 26,77 ; N 3,74
Trouvé : Hg 26,98 ; N 4,18

4. $Hg\{CH_3(CH_2)_2COO\}_2\cdot(R-CH_2-R')$. On dissout à chaud 0,5 g d'oxyde de mercure (II) dans 1 ml d'acide butyrique-*n* et 10 ml d'éthanol et 0,6 g de base dans 10 ml d'éthanol. Du mélange des solutions filtrées, chaudes, résulte un précipité légèrement beige, microcristallin aciculaire. On sèche entre des papiers de filtre et sous vide.

Analyses : (P. M. = 573,0)
Calculé : Hg 35,0 ; N 4,89
Trouvé : Hg 34,5 ; N 4,86

5. $Hg\{(CH_3)_2CHCOO\}_2\cdot(R-CH_2-R')\cdot 2\{(CH_3)_2CHCOOH\}$. On dissout 0,5 g d'oxyde de mercure (II) dans 5 ml d'acide isobutyrique, à chaud, on laisse refroidir et on filtre. D'autre part, on dissout 0,6 g de *p, p'*-diaminodiphénylméthane dans 5 ml d'acide isobutyrique et on filtre. Après le mélange des solutions et agitation avec une baguette, se forme un précipité microcristallin, aciculaire, faiblement beige. On sèche la substance filtrée entre des papiers de filtre et sous vide .

Analyses : (P. M. = 749,3)
Calculé : Hg 26,77 ; N 3,74
Trouvé : Hg 27,61 : N 3,93

6. $Hg\{CH_3(CH_2)_3COO\}_2(R-CH_2-R')\cdot\{CH_3(CH_2)_3COOH\}$. On dissout 0,5 g d'oxyde de mercure (II) dans 5 ml d'acide valérianique-*n*, à chaud, on ajoute 5 ml d'éthanol et on filtre. On dissout aussi 0,6 g de *p, p'*-diaminodyphénylméthane dans 5 ml d'éthanol et 5 ml d'acide valérianique-*n*. On verse la solution chaude de valérianate de mercure (II) dans une solution chaude de base. On obtient aussitôt un précipité faiblement beige, cristallin, aciculaire, dans toute la masse. On filtre, on lave avec un peu d'alcool, on sèche entre des papiers de filtre et sous vide.

Analyses : (P. M. = 703,77)
Calculé : Hg 28,52 ; N 3,98
Trouvé : Hg 27,62 ; N 4,20

7. *Hg*$\{CH_3(CH_2)_3COO\}_2.(R-CH_2-R').2\ \{CH_3(CH_2)_3COOH\}$. On dissout à chaud 0,5 g d'oxyde de mercure (II) dans 2,5 ml d'acide valérianique-*n* et 7,5 ml d'éthanol et 0,6 g de *p*, *p'*-diaminodiphénylméthane dans 10 ml d'éthanol. Au mélange des solutions se forme immédiatement un précipité légèrement beige, microcristallin, aciculaire, que l'on filtre et sèche entre des papiers de filtre et sous vide. La substance fond à 115—116°.

Analyses : (P. M. = 805, 4)

Calculé : Hg 24,91 ; N 3,48

Trouvé : Hg 26,10 ; N 3,90

8. *Hg*$\{(CH_3)_2CHCH_2COO\}_2.(R-CH_2-R').2\ \{(CH_3)_2\ CHCH_2COOH\}$. On dissout 0,5 g d'oxyde de mercure (II) dans 5 ml d'acide isovalérianique à chaud et on y ajoute 5 ml d'éthanol. On dissout aussi 0,6 g de *p*, *p'*-diaminodiphénylméthane dans 5 ml d'acide isovalérianique et 5 ml d'éthanol. On verse la solution chaude d'isovalérianate de mercure (II) dans la solution chaude de base. On obtient tout de suite un précipité beige, microcristallin, aciculaire que l'on sèche, après filtration, entre des papiers de filtre et sous vide.

La substance chauffée fond à 120—121°.

Analyses : (P.M. = 805,4)

Calculé : Hg 24,91 ; N 3,48 ; C 49,21 ; H 6,26

Trouvé : Hg 25,28 ; N 3,90 ; C 49,36 ; H 6,77

9. *Hg* $\{CH_3(CH_2)_4COO\}_2.(R-CH_2-R').\{CH_3(CH_2)_4COOH\}$. On dissout 0,5 g d'oxyde de mercure (II) dans un mélange de 2,5 ml d'acide capronique-*n* et 7,5 ml d'éthanol et 0,6 g de *p*, *p'*-diaminodiphénylméthane dans 10 ml d'éthanol. On verse la solution de base dans la solution de capronate de mercure (II). Il en résulte un précipité beige, microcristallin, aciculaire que l'on sèche, après l'avoir filtré, entre des papiers de filtre et sous vide. La substance fond à 113—115°.

Analyses : (P. M. = 745,35)

Calculé : Hg 26,91 ; N 3,76

Trouvé : Hg 26,81 ; N 3,50

10. *Hg*$\{CH_3(CH_2)_6COO\}_2.(R-CH_2-R').2\{CH_3(CH_2)_6COOH\}$. On dissout à chaud 0,5 g d'oxyde de mercure (II) dans un mélange de 5 ml d'acide caprylique et 5 ml d'éthanol. Après filtration, on verse dans une solution de 0,6 g de *p*, *p'*-diaminodiphénylméthane, dans 5 ml d'alcool et 5 ml d'acide caprylique-*n*. On obtient un précipité microcristallin aciculaire faiblement jaune. Après 10 minutes on filtre, puis on sèche la substance entre des papiers de filtre et sous vide.

Analyses : (P. M. = 973,7)

Calculé : Hg 20,6 ; N 2,88

Trouvé : Hg 20,0 ; N 2,55

11. *Hg*$\{CH_3CH(OH)COO\}_2.(R-CH_2-R').\{CH_3CH(OH)COOH\}$. On dissout à chaud 0,5 g d'oxyde de mercure (II) dans un mélange de 2 ml d'acide lactique et 5 ml d'éthanol et 0,6 g de *p*, *p'*-diaminodiphénylméthane dans 10 ml d'éthanol. On verse la solution de lactate de mercure (II) dans la solution de base. On filtre le précipité faiblement jaune, microcristallin aciculaire, obtenu et on le fait sécher entre des papiers de filtre et sous vide.

La substance fond avec décomposition entre 135—140°.

Analyses : (P. M = 667,0)

Calculé : Hg 30,0 ; N 4,20

Trouvé : Hg 28,8 ; N 4,35

b. *Les spectres IR* des combinaisons I ... IV et VIII ... X, de la base libre et de l'acétate de mercure (II) ont été enregistrés au moyen d'un appareil UR—10 Zeiss Iéna, pour le domaine de 3600—400 cm^{-1}. Dans le tableau 1 sont reportés les numéros d'onde pour quelques vibrations des combinaisons signalées.

Tableau 1

Nº.	Combinaisons	$\nu_a NH_2$ libre	$\nu_s NH_2$ libre	$\nu_a NH_2$ lié	$\nu_s NH_2$ lié	νNH_2	$\delta C=O$ libre	δNH_2 libre	δNH_2 lié	$\delta C-N$ libre	$\delta C-N$ lié
I	$Hg(acét.)_2.(R-CH_2-R)$. 2(ac. acét.)	—	—	3328 mi	3259 i	3150 m	1680— 1750 u	—	1578 ti	—	1225 u
II	$Hg(prop.)_2(R-CH_2-R')$. 2(ac.prop.)	—	—	3328 m	3258 i	3150 fm	1723 m	—	1578 ti	—	1225 i
III	$Hg(but.)_2.(R-CH_2-R')$. 2(ac. but.)	—	—	3328 fm	3259 mi	3150 fm	1727 m	—	1578 i	—	1215 i
IV	$Hg(but.)_2.(R-CH_2-R')$	—	—	3325 mi	3259 i	3150 m	—	—	1578 ti	—	1240 f
VIII	$Hg(isoval.)_2.(R-CH-R')$. 2(ac. isoval.)	—	—	3328 mi	3259 i	3150 i	1717 mi	—	1578 i	—	1222 i
IX	$Hg(capronique)_2.(R-CH_2-R')$ (ac. capronique)	—	—	3325 f	3258 mi	3148 fm	1739— 1718 mi	—	1573 i	—	1222 i
X	$Hg(caprylique)_2.(R-CH_2-R')$ 2(ac. caprylique)	—	—	3325 m	3259 i	3150 m	1721 i	—	1595 i	—	1208 i
	$p, p'-(H_2N-C_6H_4)_2CH_2$	3446 3415 i	3338 i	—	—	3213 mi	—	1630 i	—	1290— 1279 mi	—

ti = très intense ; i = intense ; m = moyenne ; f = faible ; u = inflexion

RÉSULTATS ET QUELQUES CONSIDÉRATIONS SUR LA STRUCTURE DES COMBINAISONS À MERCURE (II) ÉTUDIÉES

La composition des combinaisons complexes obtenues avec le *p,p'*-diaminodiphénylméthane et des sels de mercure (II) des acides gras inférieurs est semblable à celle des combinaisons complexes à la benzidine[1]. A la différence de la benzidine, à partir de laquelle on a pu obtenir un complexe avec le formiate de mercure (II), en travaillant avec du *p,p'*-diaminodiphénylméthane, dans des conditions de synthèse variées, on n'a pas obtenu un complexe analogue, à cause de la réduction du formiate mercurique au formiate mercureux, voire même au mercure métallique. De la benzidine on a pu aussi obtenir plus facilement des complexes du type $Hg(ac.)_2 \cdot$ base, qu'à partir du *p,p'*-diaminodiphénylméthane, duquel on n'a obtenu jusqu'ici qu'un seul complexe de ce type, avec de l'acide butyrique-*n* (IV).

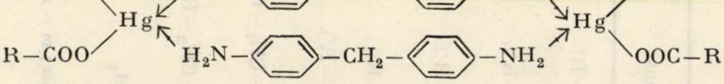
Si l'on compare le spectre IR de la combinaison IV avec le spectre de l'amine libre, on remarque un déplacement des bandes $\nu_a NH_2$ et $\nu_s NH_2$ vers des numéros d'onde inférieurs, correspondant aux vibrations du groupement aminique lié dans le complexe (tableau 1).

La bande correspondante à la vibration δNH_2 qui, dans l'amine libre, apparaît à 1630 cm^{-1}, se déplace probablement dans le complexe à 1578 cm^{-1}, domaine où elle se superpose aux bandes correspondant aux vibrations νCOO^- et $\nu C{=}C$ phénylique. De même, la vibration $\nu C{-}N$ se superpose aux vibrations $\nu C{=}O$ et $\delta C{-}H$ phénylique. C'est pour ces raisons que, qualitativement, il n'est guère possible de faire de précision quant à leur sujet.

La combinaison (IV), dans le spectre de laquelle apparaissent des vibrations ν_a et $\nu_s NH_2$, seulement pour les groupements aminiques liés, est très probablement un dimère et peut rationnellement être représentée de la façon suivante :

$$[Hg\{CH_3(CH_2)_2COO\}_2 \cdot (base)]_2,$$

et structurellement comme il suit :



Cette combinaison est analogue aux complexes du même type, obtenus à partir des sels de cuivre, zinc, cadmium et mercure des acides anorganiques, et du *p,p'*-diaminodiphénylméthane[2], et aux complexes des sels de cuivre avec de la benzidine[3].

---

[1] C. Gh. Macarovici et G. Schmidt, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **10**, 59 et 245 (1959); *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **1960**, 103.

[2] C. Gh. Macarovici et A. Doruţiu, *Stud. Univ. «Babeş-Bolyai.» Chem.*, **1960**, 97; **1963**, 75; *Volum Omagial Acad. R. Ripan*, Ed. Academiei, Bucarest, 1966.

[3] C. Gh. Macarovici et G. Schmidt, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 51 (1964).

Dans les spectres IR des combinaisons I, II, III, VIII, IX et X (tableau 1), par comparaison avec le spectre de la base libre, on observe également un déplacement vers des numéros d'onde inférieurs, des bandes d'adsorption correspondantes aux vibrations des groupements NH_2. Par ailleurs, dans ces combinaisons s'inscrit nettement une bande ciguë intense dans la région 1750–1717 cm^{-1}, correspondant à la vibration $\nu C=O$ des molécules d'acide libres, vibration qui manque dans le spectre IR de la combinaison IV (tableau 1).

D'après la composition chimique déduite par l'analyse, toutes ces substances peuvent être représentées de façon classique comme des acido-complexes de la forme :

$$[\text{base } H_2]\,[\text{Hg acide}_4]\quad \text{acide} = C_2 \ldots C_5 \text{ et } C_8$$

$$\text{et } [\text{base H}]\,[\text{Hg acide}_3] = C_6$$

Vu que les combinaisons complexes mentionnées présentent, dans le spectre IR, des bandes correspondantes aux vibrations $\nu_a NH_2$ et $\nu_s NH_2$ seulement pour les groupements aminiques liés, on peut en déduire que les deux groupements NH_2 sont engagés dans des liaisons de coordination. Compte tenu aussi du fait que dans tous ces complexes apparaît dans la région spectrale 1750–1717 cm^{-1} une bande nette, correspondant à la vibration $\nu C=O$ des molécules d'acide libre, il est fort probable que la structure de ces combinaisons soit semblable à celle du premier complexe analysé (IV), ayant en plus une ou deux molécules d'acide libre. Par voie de conséquence, ces combinaisons peuvent être formulées rationnellement de la façon suivante :

$$[Hg(R-COO^-)_2 \cdot \text{base}]_2 \cdot 4(R-COOH)$$

quand R–COOH = acide acétique, propionique, butyrique-*n*, isovalérianique et caprylique et

$$[Hg(R-COO^-)_2 \cdot \text{base}]_2 \cdot 2(R-COOH)$$

quand R–COOH = acide capronique-*n*.

La possibilité de la formation de polymères[4] n'est pas exclue non plus, toutefois on ne saurait préciser de formulation univoque quant à celle-ci. Le problème de la structure de ces substances reste donc ouvert.

---

[4] G. Spengler et A. Weber, *Brennstoff-Chem.*, 43, 234 (1962).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 471–477 (1967)

LES PROPRIÉTÉS DES CATALYSEURS SOLIDES

L'ANALYSE THERMODIFFÉRENTIELLE, L'ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE ET LA SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE DES CATALYSEURS À BASE D'OXYDE DE MOLYBDÈNE—OXYDE DE FER

A. POPESCU, E. SEGAL, E. BĂDĂRĂU et D. FĂTU,

Université de Bucarest, Faculté de Chimie, Splaiul Independenţei, 89

Reçu le 28 juillet 1966

On a effectué une étude sur les catalyseurs de $MoO_3-Fe_2O_3$ de composition variable, avec ou sans dopings d'oxydes métalliques V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, par les méthodes thermodifférentielle et thermogravimétrique. Les mêmes épreuves de catalyseurs ont été étudiées par la méthode de la susceptibilité magnétique. Afin de confirmer les résultats obtenus on a effectué des déterminations au moyen de la méthode de Debye-Scherer. Les résultats expérimentaux indiquent la formation du molybdate normal de fer comme composant principal des catalyseurs étudiés.

L'oxydation de l'alcool méthylique pour la formation de la formaldéhyde est réalisée dans l'industrie par l'utilisation des catalyseurs de $MoO_3-Fe_2O_3$, qui sont plus sélectifs que ceux à base d'argent.

Les études systématiques portant sur la composition des catalyseurs de $MoO_3-Fe_2O_3$ et l'influence de cette composition sur l'activité et la sélectivité sont peu nombreuses.[1,2] Conformément à ces études on a montré que la composition optimale de ces catalyseurs doit correspondre à des mélanges comprenant ces deux oxydes dans des quantités équimoléculaires.

Dans la littérature des brevets on a décrit seulement les diverses méthodes employées en vue d'obtenir ces catalyseurs.

Les travaux expérimentaux portant sur le mécanisme d'oxydation de l'alcool méthylique en présence des catalyseurs de $MoO_3-Fe_2O_3$ ont

---

[1] H. Adkins et W. R. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1512 (1931).

[2] G. D. Kolovertnov, G. K. Borekov, V. A. Dzisko, B. I. Popov, D. V. Tarasova et G. G. Belughina, *Kinetika i Kataliz*, **6**, 1052 (1965).

démontré que l'oxygène du réseau de ces catalyseurs prend directement part au processus catalytique.[3-8]

L'étude systématique des propriétés physiques concernant la structure de ces catalyseurs a été publiée récemment par G. K. Boreskov et ses collaborateurs.[9] Les auteurs ont établi, fondés sur les études rœntgénographiques, des spectres EPR, des spectres IR et de l'analyse thermodifférentielle la formation du molybdate de fer trivalent lors de la préparation des catalyseurs de $MoO_3-Fe_2O_3$.

De la même manière, d'autres chercheurs[10-12] ont démontré qu'à des températures supérieures à 700° le mélange de $MoO_3-Fe_2O_3$ peut réactionner avec la formation du molybdate normal de fer. D'après d'autres chercheurs il existe aussi la possibilité que, pendant la préparation de ces catalyseurs, lorsqu'on part des solutions des sels solubles de molybdène et de fer,[13] ait lieu la formation des hétéropolyacides.

Il faut mentionner aussi que dans la littérature de spécialité on ne trouve pas d'études concernant l'influence des dopings avec divers oxydes métalliques sur l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs.

Afin d'obtenir des renseignements sur la nature du composant actif et de l'influence des dopings d'oxydes métalliques sur la structure des catalyseurs nous avons étudié les thermogrammes et la susceptibilité magnétique des catalyseurs de $MoO_3-Fe_2O_3$ ayant une composition variable, avec ou sans dopings d'oxydes de V, Mn, Co, Ni, Cu et Zn. De même on a effectué des tests par la méthode de Debye-Scherer afin de vérifier les résultats obtenus par l'analyse thermodifférentielle.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les catalyseurs de $MoO_3-Fe_2O_3$ avec une composition variable correspondant au rapport du nombre d'atomes ($R = Mo/Fe$), indiqué dans le tableau 1, ont été obtenus par la coprécipitation des solutions de paramolybdate d'ammonium et de chlorure ferrique. La coprécipitation a été effectuée à 70°, au pH constant (pH = 2) et la composition du précipité a été variée aisément par la simple modification du rapport des quantités des réactifs initiaux. Le précipité ainsi obtenu a été lavé avec de l'eau distillée et séché pendant 6 h à 20—30°, 60° et 120°. Puis, le traitement thermique des catalyseurs a été effectué de la manière suivante : 2 h à 150°, 1 h à 200°, 2 h à 300° et ensuite 5 h à 420°.

---

[3] E. R. S. Winter, *Adv. Catalysis*, **10**, 196 (1958).

[4] S. M. Karpaceva et A. M. Rosen, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **68**, 1057 (1949).

[5] P. Jiru, B. Wichterlova et I. Tichy, «The Third International Congress on Catalysis», Amsterdam, I, 2 (1964).

[6] S. S. Stroieva, N. B. Kulkova et M. I. Temkin, Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **124**, 628 (1959).

[7] V. V. Popovski, G. K. Boreskov et V. S. Muzikantov, *Zhur. neorg. Khim.*, **35**, 192 (1961).

[8] M. Dente, R. Poppi et I. Pasquon, *Chimica e Industria*, **46**, 1326 (1964).

[9] G. K. Boreskov, G. D. Kolovertnov, L. M. Kefeli, L. M. Pleasova, L. G. Karakciev, V. N. Mastihin, B. Popov, V. A. Dzisko et D. V. Tarasova, *Kinetika i Kataliz*, **7**, 144 (1966).

[10] I. D. Kozmanov, *Zhur. neorg. Khim.*, **31**, 1861 (1957).

[11] I. D. Kozmanov et T. A. Upalnikova, *Zhur. neorg. Khim.*, **3**, 1267 (1958).

[12] W. Jäger, A. Ramel et K. Beker, *Arch. Eisenhüttenwesen*, **30**, 435 (1959).

[13] L. C. W. Baker, G. Foster, W. Tan, F. Sholnick et T. P. Cutcheon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2136 (1955).

Les catalyseurs avec des dopings indiqués dans le tableau 1 ont été obtenus en imprégnant le catalyseur $MoO_3-Fe_2O_3$, qui correspond au rapport atomique $R = 3{,}27$, de solutions des sels respectifs ; la quantité d'oxydes de ces métaux introduits dans ces catalyseurs a été de 0,095 moles par mole de MoO_3.

Tableau 1

La composition des catalyseurs $MoO_3-Fe_2O_3$

N° du catalyseur	R = Mo/Fe	% MoO_3	N° du catalyseur	R = Mo/Fe	$\frac{0{,}095 \text{ moles oxyde}}{1 \text{ mole } MoO_3}$
1	0,84	60,30	7	3,27	V
2	1,88	77,13	8	3,27	Mn
3	2,06	78,73	9	3,27	Co
4*	2,31	80,74	10	3,27	Ni
5	2,39	81,14	11	3,27	Cu
6	3,27	85,48	12	3,27	Zn

* Le catalyseur 4 est d'origine industrielle

On a employé un dérivatographe MOM Budapest du type Paulik, Paulik, Erdely pour les analyses DTA et TG. Les courbes ont été enregistrées avec une vitesse de chauffage de 10°/min.

Les debyegrammes des catalyseurs ont été effectués à l'aide d'un appareil TUR M60 en utilisant la radiation $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre.

La susceptibilité magnétique a été mesurée dans l'intervalle de températures de 20° à 200° d'après la méthode de Gouy. La reproductibilité des valeurs a été vérifiée pour toutes les épreuves étudiées. L'appareil à déterminer la susceptibilité magnétique et la méthode de travail ont été exposés en détail dans un travail antérieur.[14]

PRÉSENTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

1. *L'analyse thermodifférentielle et thermogravimétrique*

Ces analyses ont été effectuées pour toutes les épreuves après le séchage des catalyseurs à 110°, à l'exception du catalyseur d'origine industrielle qui a été calciné auparavant.

Dans les figures 1 et 2 on observe que tous les catalyseurs étudiés, à l'exception des épreuves 1 et 2, présentent des effets endothermiques entre 150° et 200°, suivis par un ou deux effets exothermiques aux températures comprises dans l'intervalle de 300° à 410°.

Les catalyseurs 1, 2, 3, 5 présentent un effet endothermique à une température d'environ 500°, effet qui est fortement atténué chez les autres catalyseurs. On remarque aussi chez les catalyseurs 2, 3, 4, 5, 9 et 10 un effet endothermique dans le domaine des températures de 740° à 780°. Les catalyseurs 7, 11 et 12 présentent au lieu de l'effet endothermique à 740°, deux effets endothermiques dans l'intervalle de températures de 660°—710°. Le catalyseur 1 présente un effet endothermique à 960°, re-trouvé aussi chez les catalyseurs 2 et 3, qui toutefois disparaît complètement chez les autres catalyseurs. Les catalyseurs 1 et 2 présentent deux effets endothermiques entre 150° et 400°, tandis que dans cet intervalle de températures manquent les effets exothermiques, caractéristiques pour tous les catalyseurs.

---

[14] A. Popescu, E. Baiulescu et C. Hoffman, *Anal. Univ. București*, seria *Chimie*, **42**, 147 (1963).

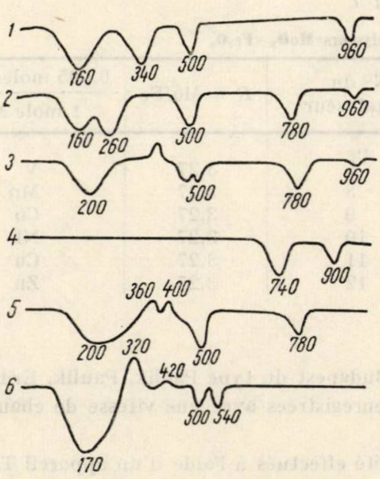


Fig. 1. — Les courbes DTA pour les catalyseurs 1,2,3,4,5,6.

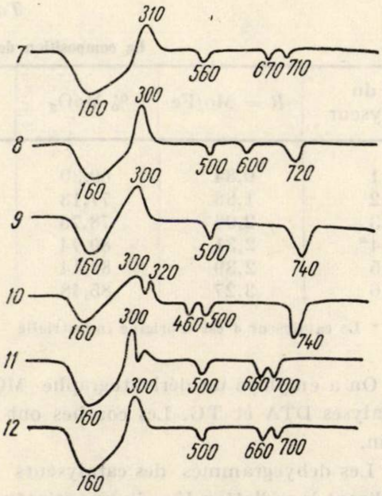


Fig. 2. — Les courbes DTA pour les catalyseurs 7,8,9,10,11,12.

Dans le cas du catalyseur 4, d'origine industrielle et calciné auparavant, ne sont enregistrés que les effets endothermiques à 740° et à 900°.

Les debyegrammes effectués pour les catalyseurs 5, 6, 9, 10, 11 et 12, chauffés à des températures inférieures à 320°, ont démontré que ces substances sont amorphes. Les catalyseurs 7 et 8 traités dans les mêmes conditions, présentent quelques lignes caractéristiques pour un hydroxyde inférieur de fer trivalent. Si les mêmes preuves 5—12 sont chauffées à 350° et sont ensuite soumises à une analyse par rayons X on constate l'apparition d'un réseau cristallin, le même pour tous les catalyseurs. Les debyegrammes obtenus ont permis l'identification de la présence du molybdate de fer, ainsi que de l'anhydride molybdénique en excès.

Les effets exothermiques enregistrés à des températures variant entre 300° et 400° sont dus à la cristallisation du molybdate de fer,[9] fait confirmé aussi par les données rœntgénographiques. L'absence de cet effet chez les catalyseurs 1 et 2 est dû au fait qu'il est dissimulé par les processus endothermes d'élimination des composants volatils qui ont lieu dans le même domaine de températures, probablement avec des valeurs plus élevées de la chaleur de réaction (fig. 3).

Les effets exothermiques à la température de 400° et 420°, observés sur la courbe DTA des catalyseurs 5 et 6 sont dus à la cristallisation de l'anhydride molybdénique.

Les catalyseurs comprenant des dopings d'oxydes ne présentent pas cet effet bien que le *R* soit égal à 3,27.

Les petits effets exothermiques aux températures de 320° et de 330° que présentent les catalyseurs 10 et 11 peuvent être attribués à la formation du molybdate de nickel et respectivement de cuivre. De cette manière s'explique aussi la disparition de l'effet exothermique correspondant à la cristallisation de l'anhydride molybdénique. Des phénomènes semblables ont probablement lieu aussi dans le cas d'autres catalyseurs avec des dopings d'oxydes. Les valeurs des effets thermiques étant plus réduites, ceux-ci n'apparaissent pas clairement sur les courbes DTA.

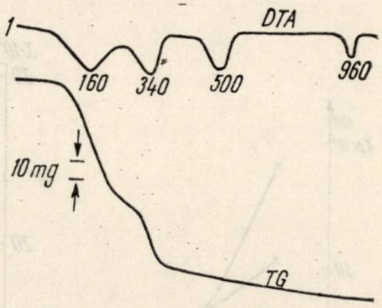


Fig. 3. – Les courbes DTA et TG pour le catalyseur 1.

L'effet endothermique à 500° peut être attribué à une transformation polymorphe que le molybdate de fer a subie. D'une manière analogue, l'effet endothermique à 600°, correspondant au catalyseur 8, peut être attribué à une transformation polymorphe subie par le molybdate de manganèse. L'effet endothermique à 670° enregistré sur la courbe DTA du catalyseur 7 est dû à la fusion du pentoxyde de vanadium, pendant que l'effet endothermique à 710° peut être attribué à la fusion d'une solution solide de VO_2 en MoO_3. En effet, à la température de 710° la courbe thermogravimétrique montre une baisse en poids qui correspond à l'élimination de l'oxygène et à la réduction de l'ion V^{5+} en V^{4+}. Il faut mentionner que les rayons ioniques des ions Mo^{6+} et V^{4+} ont des valeurs très rapprochées ($\gamma_{Mo^{6+}} = 0{,}65$ Å ;$\gamma_{V^{4+}} = 0{,}61$ Å).[15]

Les effets endothermiques à 700°, présentés par les catalyseurs 11 et 12, peuvent être dus à quelques transformations polymorphes du molybdate de cuivre et respectivement du zinc.

2. *La susceptibilité magnétique*

On a déterminé les variations de la susceptibilité magnétique par rapport aux températures de mesure pour les catalyseurs de $MoO_3-Fe_2O_3$ indiqués dans le tableau 1, après avoir été calcinés au préalable pendant 5 h à la température de 420°. Les mêmes déterminations ont été effectuées aussi pour les catalyseurs correspondant au rapport atomique (R = Mo/Fe) 3,27 auxquels on a ajouté 0,095 moles d'oxyde de V, Mn, Co, Ni, Cu et Zn à 1 mole de MoO_3 (tableau 1).

Les résultats sont figurés sur les diagrammes des figures 4 et 5. Sur la figure 4 sont représentées les isothermes de susceptibilité magnétique pour 1 g d'épreuve des catalyseurs de $MoO_3-Fe_2O_3$, en fonction de la valeur du rapport atomique R.

On peut observer que la susceptibilité magnétique pour 1 g d'épreuve augmente au fur et à mesure que la valeur du R baisse, c'est-à-dire en même temps que la concentration en Fe_2O_3 augmente. Pour une seule et même épreuve, χ_{pr} baisse avec l'augmentation de la température de détermination.

---

[15] «Spravochnik Khimika », vol. I, Moscou-Leningrad, 1962, p. 382–383.

Dans le domaine des concentrations comprises entre 22, 87 et 14,5 % Fe_2O_3 on remarque un minimum de susceptibilité magnétique, pour le catalyseur qui comprend 19,26 % de Fe_2O_3, d'origine industrielle. Le domaine des concentrations en Fe_2O_3 ci-dessus mentionnées correspond à un excès de MoO_3 par rapport à la quantité nécessaire pour la formation du molybdate normal de fer.[9] La diminution de la susceptibilité magnétique, à mesure que l'excès d'oxyde de molybdène, faiblement paramagnétique[16], augmente, peut être expliquée par le fait que la quantité en pour cent de molybdate de fer dans la composition du catalyseur diminue.

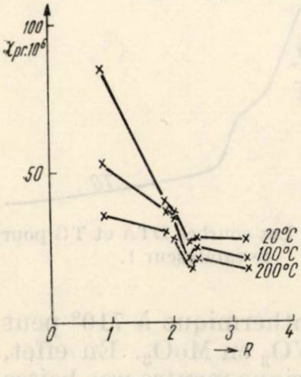


Fig. 4. — Les isothermes de susceptibilité magnétique par 1 g de preuve en fonction du rapport atomique *R*.

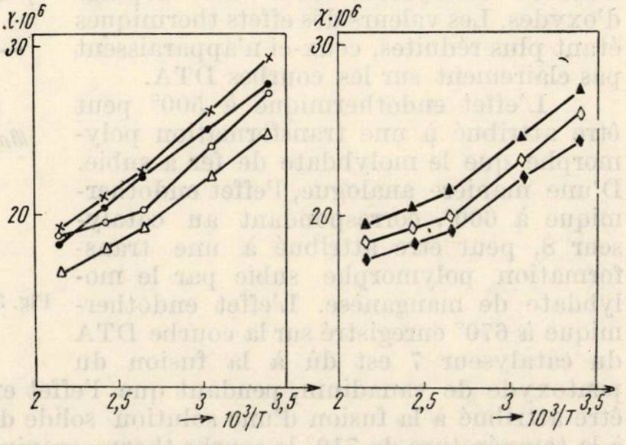


Fig. 5. — La variation de la susceptibilité magnétique par 1 g de preuve par rapport à $1/T$ pour le catalyseur $MoO_3-Fe_2O_3$ avec des dopings d'oxydes : *a*, x — Co ; ● — Zn ; Δ — Mn ; ○ — $MoO_3-Fe_2O_3$; *b*, ▲ — V ; ◇ — Ni ; ◆ — Cu.

L'explication concorde aussi avec l'observation selon laquelle le molybdate de fer ne donne pas naissance aux solutions solides avec les composants initiaux du catalyseur.

Sur la figure 5 on représente la variation de la susceptibilité magnétique, par rapport à la valeur inverse de la température absolue de mesure pour les catalyseurs comprenant des dopings d'oxydes indiqués dans le tableau 1.

L'influence des dopings de divers oxydes sur la susceptibilité magnétique du catalyseur de $MoO_3-Fe_2O_3$ correspondant au rapport atomique $R = 3{,}27$ se manifeste différemment. Ainsi que dans l'intervalle des températures considérées, les oxydes de Co, V, Zn augmentent les valeurs de la susceptibilité magnétique, tandis que la présence des oxydes de Ni, Cu et Mn a un effet contraire. L'influence différente des oxydes mentionnés sur la valeur de la susceptibilité magnétique pourrait être attribuée au fait que quelques-uns de ces oxydes, comme par exemple l'oxyde de nickel et l'oxyde de cuivre, peuvent former les molybdates respectifs, qui sont faiblement paramagnétiques.[16]

---

[16] P. W. SELWOOD, « Magnetochemistry », New York, second edition, 1956, p. 258.

Les valeurs de la susceptibilité magnétique obtenues pour les catalyseurs de $MoO_3-Fe_2O_3$ ont été employées en vue de déterminer la valeur des moments magnétiques effectifs μ_{ef} afin d'obtenir des informations sur le degré d'oxydation du cation de fer.

Les moments magnétiques effectifs ont été calculés pour l'intervalle de températures où on respecte la loi de Curie-Weiss. Les valeurs obtenues sont inscrites dans l'intervalle de 5,5 à 5,8 μB et elles coïncident avec les valeurs indiquées dans la littérature [16] pour l'ion Fe^{3+}.

La présence de l'ion Fe^{3+} dans les épreuves susmentionnées, ainsi que les études portant sur la résonance électronique paramagnétique,[9] indiquent la formation du molybdate normal de fer, composant principal des catalyseurs étudiés.

Il résulte que, dans les catalyseurs de $MoO_3-Fe_2O_3$ de composition variable, étudiés par nous, le molybdate normal de fer et l'excès des MoO_3 ou Fe_2O_3 existent simultanément et indépendamment du rapport des composants du catalyseur.

Dans le cas des catalyseurs comprenant des dopings d'oxydes métalliques, la formation des molybdates respectifs est possible (par exemple de cuivre et de nickel) à cause de l'excès d'oxyde de molybdène.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 479–483 (1967)

HETEROPOLYMOLYBDATE

BESTIMMUNG DER INSTABILITÄTSKONSTANTEN DURCH DAS PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE VERFAHREN *

ALEXANDRU DUCA und TRAIAN BUDIU

aus dem Institut für Chemie der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien, Zweigstelle Cluj, str. Donath, 59–65

Eingegangen am 6. Oktober 1966

Durch das papierchromatographische Verfahren (in gesättigter Kochsalzlösung) wurden die Instabilitätskonstanten folgender Heteropolymolybdate: Phosphor-12-Molybdat, Phosphor-Titan-12-Molybdat, Hexamolybdate des Aluminiums, Eisens und Kobalts und des *p*-Molybdates bei ihren Bildungs-pH-werten 1,5 und 4,0 bestimmt. Die Ergebnisse gestatten die Schlußfolgerung, daß man zur Bestimmung der Instabilitätskonstanten der ganzen Kategorie der Heteropolymolybdate die Papierchromatographie anwenden kann.

Für das Studium der Bildung, Trennung und Stabilität der Iso- und Heteropolysäuren (IPS und HPS) und der entsprechenden Heteropolyverbindungen (HPV)[1, 2] erwies sich die Papierchromatographie als wichtiges Verfahren.

Weil in den meisten Bildungsprozessen der HPS und HPV ein hoher Prozentsatz von Irreversibilität vorherrscht oder die meisten dieser Verbindungen durch schwierige und langwierige Methoden synthetisieren, ist die Bestimmung der Instabilitätskonstanten durch einige klassische Methoden unmöglich oder mit großen Schwierigkeiten verbunden.

In der Literatur werden die Instabilitätskonstanten für einige Heteropolymolybdate angegeben, aber ihre Werte unterscheiden sich für denselben Komplex nach der Arbeitsmethodik, nach den Bildungs- und zugelassenen Zersetzungsschemas und keine davon hat allgemeine Anwendung.[3, 4]

---

* Diese Arbeit wurde auf der 3.Republikanischen Konferenz für Chemie, Timișoara, 27.–30. Juni 1966 vorgetragen.

[1] AL. DUCA und GH. MARCU, *Festschrift Raluca Ripan*, Bukarest, 1966, S. 235.

[2] AL. DUCA und T. BUDIU, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 817 (1966).

[3] A. BABKO und S. S. SHANOWSKAJA, *Zhur. obshchei Khim.*, **3**, 380 (1953).

[4] A. BABKO und F. SHKARAWSKI, *Zhur. neorg. khim.*, **9**, 2091 (1961).

Bestimmung der Instabilitätskonstante der Phosphor-12-Molybdänsäure und der Phosphor-Titan-42-Molybdänsäure durch das papierchromatographische Verfahren

Es wurde in Lösungen von $3 \cdot 10^{-3}$ M gearbeitet, die erhalten wurden:

a) durch die Auflösung von $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ (Riedel de Haën *p.a.*);

b) ausgehend von Na_2HPO_4 und Na_2MoO_4;

c) für die Phosphor-Titan-12-Molybdänkomplexverbindung wurde von Na_2HPO_4, Na_2MoO_4 und $Ti(SO_4)_2$ ausgegangen.

Die Verhältnisse zwischen den Komponenten sind für b) 1P : 60Mo, und für c) 1P : 1Ti : 15Mo. Im Falle des Phosphor-12-Molybdates ist ein Überschuß von 15Mo je 1P(Ti) für die Stabilisierung des Komplexes unter unseren Arbeitsbedingungen (Konz. $3 \cdot 10^{-3}$ M) ausreichend. Die Korrektion des pH-Wertes auf 1,5 wurde in beiden Fällen mit Salpetersäure durchgeführt.

Aus diesen Lösungen wurden Chromatogramme auf Whatman-Papier Nr. 3 (Papierstreifen von 21/27 cm, mit Effektivlaufstrecke von 14 cm, mit 2 ml Lösung je Chromatogramm) beladen.

Die aufsteigende Chromatographie wurde in gesättigter Kochsalzlösung ausgeführt.

Nach Elution der chromatographischen Flecken (entsprechend der Phosphor-12-Molybdänsäure und der Phosphor-Titan-12-Molybdänsäure) wurde Molybdän polarographisch und Titan und Phosphor kolorimetrisch bestimmt. Aus der Differenz zwischen der Ausgangskonzentration und der auf dem Fleck gefundenen berechnet man die Zersetzungsprozente. Mit diesen in Molaritäten ausgedrückten Daten wurden die Instabilitätskonstanten berechnet. Für die Bildungs- und Zersetzungsmechanismen wurden folgende Schemas zugelassen (um untereinander vergleichbare und mit den in der Literatur angegebener übereinstimmende Werte zu erhalten):

$$[PMo_{12}O_{40}]^{3-} \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} PO_4^{3-} + 2Mo_6O_{21}^{6-} \tag{1}$$

wobei

$$K = \frac{[PO_4^{3-}]\,[Mo_6O_{21}^{6-}]^2}{[PMo_{12}O_{40}^{3-}]} \tag{2}$$

$$[PTiMo_{12}]^{*} \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} PO_4^{3-} + Ti^{4+} + 2Mo_6O_{21}^{6-} \tag{3}$$

$$K = \frac{[PO_4^{3-}]\,[Ti^{4+}]\,[Mo_6O_{21}^{6-}]^2}{[PTiMo_{12}]} \tag{4}$$

Die Versuchsangaben und die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 1 angeführt.

---

* $[PTiMo_{12}]$ — Die Wertigkeit dieser Verbindung ist nicht angegeben, weil sie bisher nicht bekannt ist.

Tabelle 1

Werte der Instabilitätskonstanten, die papierchromatographisch erhalten wurden. Ausgangskonzentration 3.10^{-3} M

Verbindung	Konzentration der Verbindung auf dem chromatographischen Fleck (M)	Konzentration der Zersetzungsformen		K Mittelwerte
		PO_4^{3-}(Ti)	$Mo_6O_{21}^{6-}$	
1. $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ aus dem Festzustand erhalten	$2{,}91 \cdot 10^{-3}$	$1{,}86 \cdot 10^{-4}$	$3{,}7 \cdot 10^{-4}$	$0{,}88 \cdot 10^{-8}$
2. $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ aus den Komponenten erhalten	$2{,}94 \cdot 10^{-3}$	$1{,}54 \cdot 10^{-4}$	$3{,}08 \cdot 10^{-4}$	$0{,}49 \cdot 10^{-8}$
3. $[PTiMo_{12}]$ aus den Komponenten erhalten	$2{,}87 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	$2{,}8 \cdot 10^{-13}$
4. $[H_2Mo_{12}O_{40}]^{6-}$ *	$3{,}25 \cdot 10^{-3}$	—	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$4{,}4 \cdot 10^{-4}$

* Die Konzentration des Molybdäns ist gleich mit der des hinzugefügten Molybdäns im Falle $[PTiMo_{12}]$.

Die Auslegung der Versuchsergebnisse (Tabelle 1) ergibt, daß die Konstanten sowohl im Falle a) als auch im Falle b) praktisch denselben Wert haben. Diese Tatsache ist für die Heteropolymolybdate, die man im Festzustand schwer, aber in Lösungen leichter erhält, sehr wichtig, z.B. für $[PTiMo_{12}]$.

Um die Werte der Instabilitätskonstanten, die durch das papierchromatographische Verfahren erhalten wurden, mit den spektrophotometrischen Werten aus der Literatur,$^{3-5}$ zu vergleichen, wurden die Instabilitätskonstanten berechnet :

1) mit den chromatographischen Daten und den Schemas 1—8;

2) mit den spektrophotometrischen Daten (die auch von uns reproduziert wurden) und den Schemas 1—8.

Die wichtigsten Bildungs- und Zersetzungsschemas, außer den erwähnten (1—4), sind :

$$[P(Mo_3O_{10})_4]^{3-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + 4Mo_3O_{10}^{2-} \tag{5}$$

$$K = \frac{[PO_4^{3-}][Mo_3O_{10}^{2-}]^4}{[P(Mo_3O_{10})_4^{3-}]} \tag{6}$$

$$[P(Mo_2O_7)_6]^{7-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + 6Mo_2O_7^{2-} \tag{7}$$

$$K = \frac{[PO_4^{3-}][Mo_2O_7^{2-}]^6}{[P(Mo_2O_7)_6^{7-}]} \tag{8}$$

Es läßt sich beobachten, daß die durch das papierchromatographische Verfahren nach denselben Bildungs- und Zersetzungsschemas erhaltenen

---

[5] W. Kemula und S. Rosoloski, *Roczniki Chem.*, **39**, 123 (1965).

Werte der Instabilitätskonstanten mit den spektrophotometrisch erhaltenen Werten in befriedigender Übereinstimmung (Tabelle 2) sind.

Tabelle 2

Chromatographisch (*a*) und spektrophotometrisch (*b*) nach denselben Bildungs- und Zersetzungsgleichungen erzielte Instabilitätskonstanten

Chromatographische Daten		Spektrophotometrische Daten
Gleichungen	$a(K)$	$(b)K$
	$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	
(1—2)	$0{,}9\cdot10^{-8}$	$6{,}2\cdot10^{-8}$
(3—4)	$1{,}8\cdot10^{-13}$	$4{,}2\cdot10^{-13}$
(5—6)	$1{,}1\cdot10^{-19}$	$3{,}05\cdot10^{-19}$
	$[PTiMo_{12}]$	
(1—2)	$2{,}8\cdot10^{-13}$	$0{,}8\cdot10^{-13}$
(3—4)	$2{,}66\cdot10^{-19}$	$1{,}44\cdot10^{-19}$
(5—6)	$6{,}9\cdot10^{-25}$	$3{,}2\cdot10^{-25}$

Die für diese beiden Komplexe erhaltenen Ergebnisse gestatten die Schlußfolgerung, daß die Papierchromatographie für die Bestimmung der Instabilitätskonstanten herangezogen werden kann.

Aufgrund des oben angeführten und mit demselben Arbeitsverfahren bestimmte man die Instabilitätskonstanten folgender Heteropolymolybdate: (I) $[CoMo_6O_{21}]^{3-}$; (II) $[FeMo_6O_{21}]^{3-}$; (III) $[AlMo_6O_{21}]^{3-}$ und des Molybdates bei den optimalen Bildungs- oder Existenz-pH-werten der erwähnten Heteropolymolybdate.

Die Synthese der Verbindungen I, II, III wurde nach den in der Literatur bekannten Methoden ausgeführt.[6,7] Nach Reinigung und Umkristallisation wurden die Lösungen dieser Verbindungen in Konzentration $3\cdot10^{-3}$ M hergestellt und die Chromatogramme beladen. Weiter wurde wie für die Phosphor-12-Molybdänsäure gearbeitet.[8]

Für die oben erwähnten Hexamolybdate und für das Paramolybdat und Dodekamolybdat wurden folgende Bildungs- und Zersetzungsschemas angewandt:

$$[XMo_6O_{21}]^{3-} \rightleftharpoons X^{3-} + Mo_6O_{21}^{6-}$$

wobei $X = Al^{3+}$, Fe^{3+}, Co^{3+}.

$$K = \frac{[X^{3-}]\,[Mo_6O_{21}^{6-}]}{[XMo_6O_{21}^{6-}]}$$

$$[H_2Mo_{12}O_{40}]^{6-} \overset{2H_2O}{\rightleftharpoons} 2Mo_6O_{21}^{6-}$$

---

[6] L. Murry und L.C.W. Baker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2250 (1955).

[7] L. C. Baker und G. Foster, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2136 (1955).

[8] Al. Duca und T. Budiu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 585 (1966).

$$K = \frac{[Mo_6O_{21}^{6-}]^2}{[H_2Mo_{12}O_{40}^{6-}]}$$

$$Mo_7O_{24}^{6-} \xrightleftharpoons{H_2O} MoO_4^{2-} + Mo_6O_{21}^{6-}$$

$$K = \frac{[MoO_4^{2-}]\,[Mo_6O_{21}^{6-}]}{[Mo_7O_{24}^{6-}]}$$

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3

Papierchromatographisch erhaltene Werte der Instabilitätskonstanten der Hexamolybdate. Ausgangskonzentration 3.10⁻³ M

Verbindung	Konzentration der Verbindung auf dem chromatographischen Fleck (M)	Konzentration der Zersetzungsformen (M)		*K* Mittelwerte
		X^{3+}	$Mo_6O_{21}^{6-}$	
1. $[CoMo_6O_{21}]^{3-}$	$2{,}48 \cdot 10^{-3}$	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$	$5{,}2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
2. $[AlMo_6O_{21}]^{3-}$	$2{,}86 \cdot 10^{-3}$	$1{,}35 \cdot 10^{-4}$	$1{,}35 \cdot 10^{-4}$	$6{,}3 \cdot 10^{-6}$
3. $[FeMo_6O_{21}]^{3-}$	$2{,}64 \cdot 10^{-3}$	$3{,}69 \cdot 10^{-4}$	$3{,}69 \cdot 10^{-4}$	$5{,}5 \cdot 10^{-5}$
4. $Mo_7O_{24}^{6-}$ (pH-Wert=4)	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$

Infolge der vorgenommenen Forschungen läßt sich die Stabilitätsreihe der oben erwähnten Komponenten wie folgt aufstellen:

$$Mo_7O_{24}^{6-}\,(pH = 4) < [H_2Mo_{12}O_{40}]^{6-}\,(pH = 1{,}5) < [CoMo_6O_{21}]^{3-}$$
$$< [FeMo_6O_{21}]^{3-} < [AlMo_6O_{21}]^{3-} < [PMo_{12}O_{40}]^{3-} < [PTiMo_{12}].$$

Die Ergänzung dieser Daten in der Reihe der Hexa- und Dodekamolybdate, sowie ihre Anwendung zwecks Trennung und Bestimmung bestimmter Elemente bilden den Gegenstand anderer Arbeiten.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 485–491 (1967)

ZUM STUDIUM DES VERDAMPFENS VON HARNSTOFFLÖSUNGEN. I

Z. GROPŞIANU, D. KOHN und A. IOVI

von der Fakultät für Industrie-Chemie an der Technischen Hochschule, Timişoara, str. Bocşa, 6

Eingegangen am 17. Oktober 1966

Es wurden die Wärmeübergangszahlen beim Sieden für wäßrige und methanolische Harnstofflösungen experimentell bestimmt, wobei ihre Abhängigkeit zur Heizflächenbelastung und zur Temperaturdifferenz zwischen Heizfläche und siedender Lösung verfolgt wurde. Gleichfalls wurden die Siedetemperaturen methanolischer Harnstofflösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Drucken bestimmt.

Eine der wichtigsten Phasen bei der synthetischen Herstellung des Harnstoffes ist die Konzentrierung der Lösungen. Beim Verdampfen der erhaltenen wäßrigen Harnstofflösungen kann je nach den Arbeitsbedingungen neben der Hydrolyse des Harnstoffes auch Biuret entstehen.[1] Die Hydrolyse beeinflußt nicht die Güte des Endproduktes, führt jedoch zu Verlusten. Die Gegenwart von Biuret ist bei der Verwendung als Kunstdünger schädlich.[2-4] Aus diesem Grunde sind die Arbeitsbedingungen beim Verdampfen der Harnstofflösungen wichtig, um eine entsprechende Güte des Endproduktes zu erhalten.

Nach einem neueren Verfahren[5-7] erhält man methanolische Harnstofflösungen, deren Verdampfungsbedingungen noch nicht festgelegt wurden.

Zur Berechnung der Verdampfer und zur Festlegung ihrer Arbeitsbedingungen ist die Kenntnis der Wärmeübergangszahlen vom Wärmeträger zu den siedenden Lösungen nötig.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Wärmeübergangszahlen beim Sieden wäßriger und methanolischer Harnstofflösungen untersucht, wobei ihre Abhängigkeit von der thermischen Belastung q und von der Temperaturdifferenz Δt zwischen Wand und Lösung bestimmt wurde.

---

[1] A. T. Zotov, „Mochevina", Goskhimisdat, Moskau, 1965.

[2] K. Novak, J. Wiljinska und S. Nikiel, *Chemik*, **16**, 186 (1963).

[3] Tamotsu Ogata, *Mem. Ehime Univ. Sect. IV*, **8**, 449 (1962).

[4] H. H. Mayr und S. Barbier, *Z. Pflanzenernähr.*, **102**, 107 (1965).

[5] A. Iovi, N. S. Torocheshnikov, M. A. Liudkovskaia, V. A. Klevke und A. I. Mukhina, *Khim. Prom.*, **1964**, 244.

[6] A. Iovi, N. S. Torocheshnikov, M. A. Liudkovskaia und V. A. Klevke, *Khim. Prom.*, **1964**, 585.

[7] A. Iovi, N. S. Torocheshnikov, M. A. Liudkovskaia und V. A. Klevke, *Khim. Prom.*, **1965**, 820.

Zur Berechnung der Wärmeübergangszahlen α bei siedenden Flüssigkeiten oder Lösungen können Formeln benützt werden,[8–9] nach denen α aus den physikalischen Konstanten der Lösungen, des Wassers und aus der Wärmeübergangszahl des siedenden Wassers unter den betreffenden Bedingungen erhalten werden.

Aus diesem Grund wird öfters die einfachere experimentelle Bestimmung der Übergangszahl vorgezogen.

Unsere Versuche wurden an einer aus Glas verfertigten Laboranlage durchgeführt, deren Heizkörper ein waagerechter aus nichtrostendem Stahl verfertigter Zylinder war. Die Wandstärke des Zylinders betrug 0,5 mm, dessen Erwärmung elektrisch auf Grund seines Eigenwiderstandes vorgenommen wurde. Die dazu nötige hohe Stromstärke wurde durch einen entsprechenden Umspanner erhalten. Die Anlage war, zwecks Vermeidung von Wärmeverlusten, thermisch isoliert.

Das Arbeitsprinzip ist ähnlich dem in der Literatur beschriebenen.[10]

Die richtige Arbeitsweise der Anlage wurde auf Grund der für das siedende Wasser bekannten Werte geprüft. Dabei wurde experimentell die Abhängigkeit der Wärmeübergangszahl von der Heizflächenbelastung q, beziehungsweise von der Temperaturdifferenz Δt bestimmt. Gleichfalls wurde auch die Abhängigkeit $q = f(\Delta t)$ aufgenommen. Im Bereich des intensiven Siedens stimmten die erhaltenen Werte mit den Literaturangaben gut überein.[11,12]

Zur Berechnung der Wärmeübergangszahlen im Bereich intensiven Siedens, wurde folgende Gleichung verwendet:

$$\alpha = \frac{q}{\Delta t} \, \frac{\text{kcal}}{\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}}$$

in welcher

q = Heizflächenbelastung

$\Delta t = t_W - t_L$ = Differenz zwischen der Temperatur der Wand und der Lösung.

1. Es wurden Bestimmungen mit wäßrigen Harnstofflösungen gemacht, im Konzentrationsbereich von 10 % bis 70 % bei Atmosphärendruck und bei Unterdruck ($p = 0{,}6$ ata), bei intensivem Sieden ($q \sim 40\,000 - 240\,000$ kcal/m²h). Die Meßwerte sind in den Abbildungen 1 bis 7 wiedergegeben.

Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, daß bei verschiedenen Konzentrationen zwischen α und q folgende Abhängigkeit besteht:

$$\alpha = kq^n p^m$$

---

[8] E. A. Bratu, „Operaţii şi utilaje în industria chimică", 2. Bd., Ed. Tehnică, Bukarest, 1961.

[9] I. Curievici, D. Peretz und V. Macri, „Indrumar pentru calcule de transmitere a căldurii" Ed. didactică şi pedagogică, Bukarest, 1962, S. 62.

[10] B. S. Petuhov, „Studiul experimental al proceselor de transmitere a căldurii", (Übers. a.d. Russ.), Ed. Tehnică, Bukarest, 1956.

[11] W. Fritz, *Chem. Ing. Tech.*, **35**, 753 (1963).

[12] H. Brauer, *Chem. Ing. Tech.*, **35**, 764 (1963).

In der Fachliteratur [9,11] werden bei Wasser für k Werte zwischen 1,86 bis 2,6 ; für n — 0,7 bis 0,72 und für m — 0,176 bis 0,4 angegeben.

Bei atmosphärischem Druck kann bei Wasser folgender Wert für α erhalten werden :

$$\alpha = 2{,}6\ q^{0{,}7}$$

was im Einklang mit den erwähnten Literaturangaben ist.

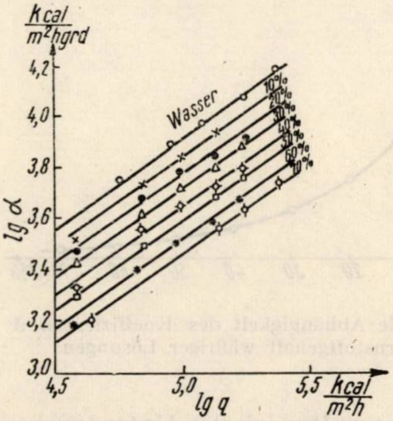


Abb. 1. — α für wäßrige Harnstofflösungen als Funktion von q bei atmosphärischem Druck.

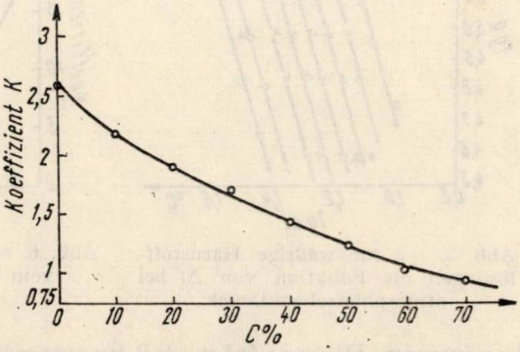


Abb. 2. — Die Abhängigkeit des Koeffizienten k vom Harnstoffgehalt wäßriger Lösungen bei atmosphärischem Druck.

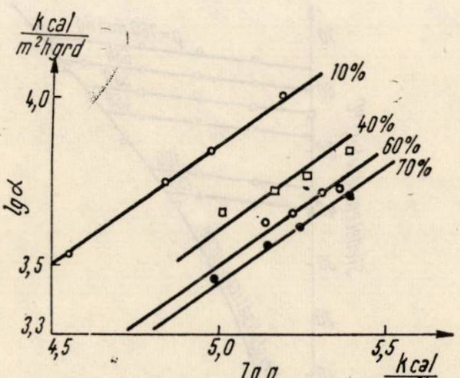


Abb. 3. — α für wäßrige Harnstofflösungen als Funktion von q bei 0,6 ata.

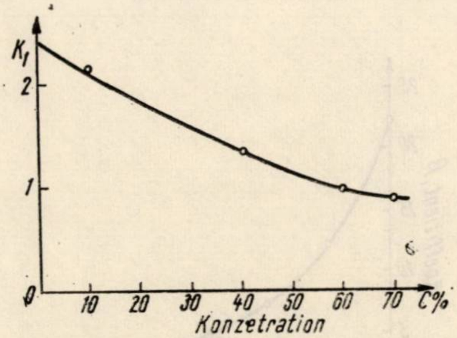


Abb. 4. — Die Abhängigkeit des Koeffizienten k_1 vom Harnstoffgehalt wäßriger Lösungen bei 0,6 ata.

Für wäßrige Harnstofflösungen folgt aus den Versuchsergebnissen $n = 0{,}7$, wogegen der Koeffizient k konzentrationsabhängig ist (Abb. 2), u.zw. bei steigender Konzentration abnimmt.

Der Verlauf von α in Abhängigkeit von q bei 0,6 ata (Abb. 3) ist ähnlich dem bei Atmosphärendruck und entspricht derselben Gleichung mit $n = 0{,}7$. Der Koeffizient k_1, dessen Abhängigkeit zur Konzentration in Abb. 4 wiedergegeben ist, enthält auch den Einfluß des Druckes $k_1 = kp^m$.

Der untersuchte Druckbereich war zu eng, beziehungsweise der Koeffizient m zu klein, so daß die Konzentrationsabhängigkeit des Gesamtkoeffizienten k_1 wiedergegeben ist, ohne gesondert den Wert von m zu bestimmen. Hieraus folgt, daß im untersuchten Bereich des Unterdruckes, α beim Sieden eine genügende Druckabhängigkeit aufweist, so daß auch bei diesen Drucken die Gleichung $\alpha = kq^{0,7}$ anwendbar ist.

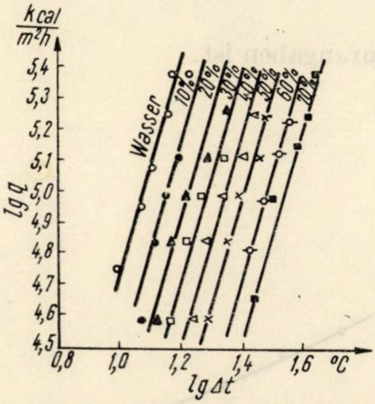


Abb. 5. — q für wäßrige Harnstofflösungen als Funktion von Δt bei atmosphärischem Druck.

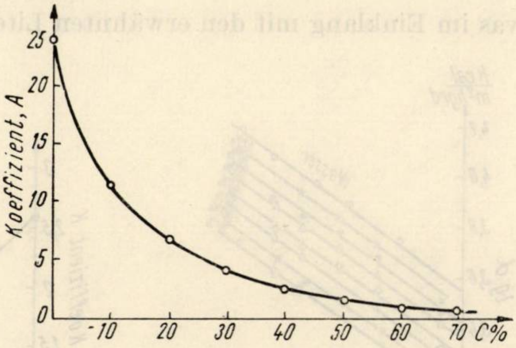


Abb. 6. — Die Abhängigkeit des Koeffizienten A vom Harnstoffgehalt wäßriger Lösungen.

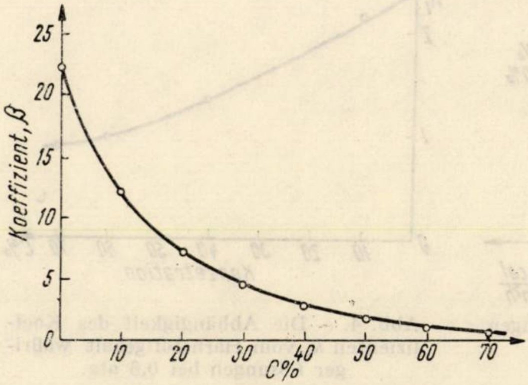


Abb. 7. — Die Abhängigkeit des Koeffizienten B vom Harnstoffgehalt wäßriger Lösungen.

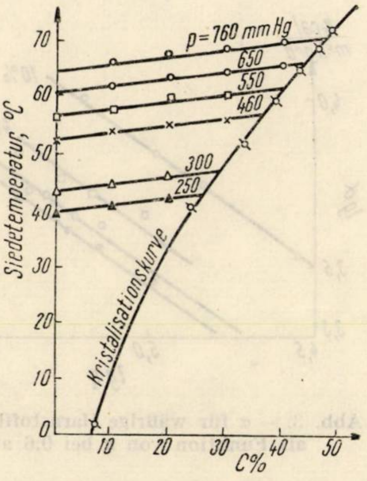


Abb. 8. — Die Konzentrationsabhängigkeit der Siedetemperatur methanolischer Harnstofflösungen bei verschiedenen Drucken.

Gleichfalls wurde der Zusammenhang zwischen der Heizflächenbelastung und der Temperaturdifferenz Δt (zwischen Heizfläche und wäßriger Harnstofflösung) bei atmosphärischem Druck untersucht (Abb. 5).

Im Bereich der in Abbildung 5 enthaltenen Heizflächenbelastungen wird der Zusammenhang durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$q = A\,\Delta t^n$$

in welcher $n = 3{,}33$ und A konzentrationsabhängig ist (Abb. 6).

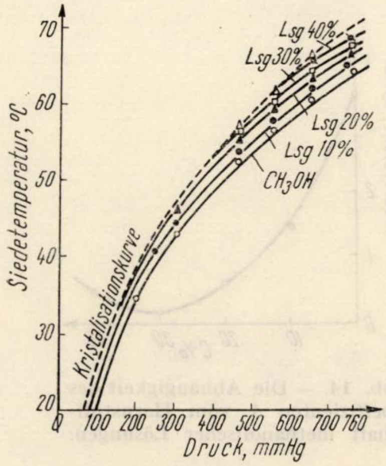


Abb. 9. — Druckabhängigkeit der Siedetemperatur methanolischer Harnstofflösungen.

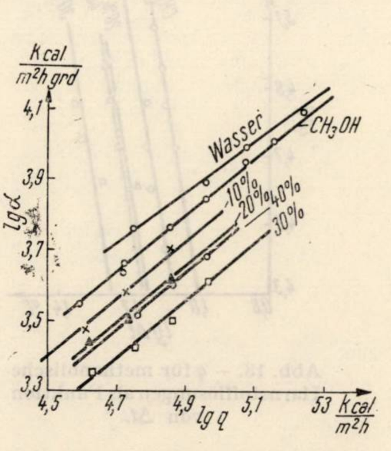


Abb. 10. — α für methanolische Harnstofflösungen als Funktion von q bei atmosphärischem Druck.

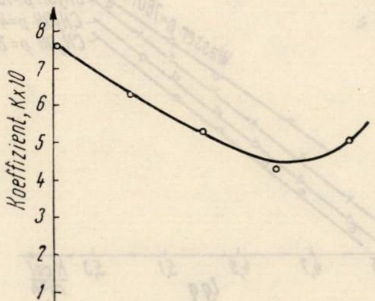


Abb. 11. — Die Abhängigkeit des Koeffizienten k vom Harnstoffgehalt methanolischer Lösungen.

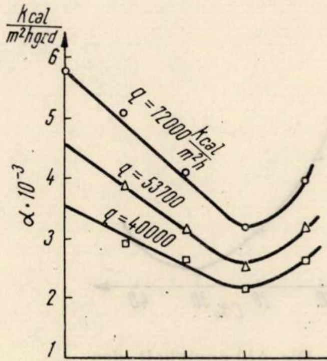


Abb. 12. — α als Funktion der Harnstoffkonzentration methanolischer Lösungen bei verschiedenen Heizflächenbelastungen.

Die Wärmeübergangszahl α beim Sieden hängt mit der Temperaturdifferenz gemäß nachstehender Gleichung zusammen:

$$\alpha = B\,\Delta t^n$$

in welcher $n = 2{,}33$ und B konzentrationsabhängig ist.

2. Die Ergebnisse bei den Versuchen mit methanolischen Harnstofflösungen sind in den Abbildungen 7 bis 16 wiedergegeben.

Zur Begrenzung des Löslichkeitsbereiches wurde die Siedetemperatur methanolischer Harnstofflösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Drucken bestimmt. Die Meßwerte sind in den Abbildungen 8 und 9 aufgezeichnet. Die in diesen Abbildungen enthaltene Kristallisationskurve wurde auf Grund einer früheren Arbeit eingezeichnet.[5]

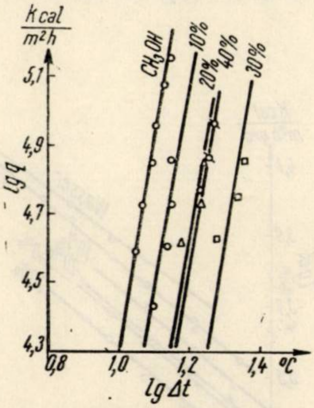


Abb. 13. — q für methanolische Harnstofflösungen als Funktion von Δt.

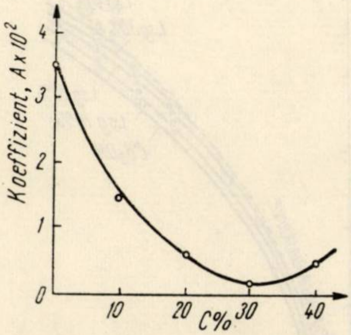


Abb. 14. — Die Abhängigkeit des Koeffizienten A vom Harnstoffgehalt methanolischer Lösungen.

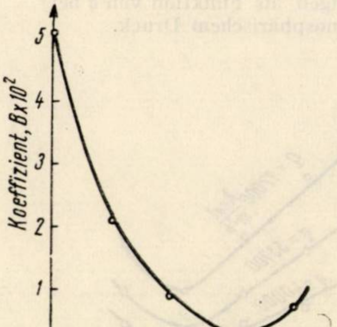


Abb. 15. — Die Abhängigkeit des Koeffizienten B vom Harnstoffgehalt methanolischer Lösungen.

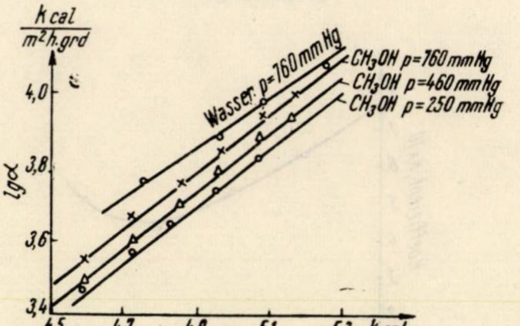


Abb. 16. — α für Methanol als Funktion von q bei verschiedenen Drucken. Vergleichshalber ist derselbe Zusammenhang auch für Wasser bei Atmosphärendruck eingezeichnet.

Die Abhängigkeit der Wärmeübergangszahl beim Sieden α von der Heizflächenbelastung im Falle methanolischer Harnstofflösungen unter atmosphärischem Druck folgt aus Abbildung 10.

Zur Berechnung von α kann derselbe Ausdruck verwendet werden wie bei wäßrigen Lösungen $\alpha = kq^n$, nur daß $n = 0{,}8$ und k eine spezielle Konzentrationsabhängigkeit aufweist (Abbildung 11).

Wird α als Funktion des Harnstoffgehaltes methanolischer Lösungen bei verschiedenen Heizflächenbelastungen q aufgezeichnet (Abb. 12), so ist ein ausgeprägtes Minimum für α bei Konzentrationen um 30 % festzustellen. Dieses Verhalten wurde auch bei anderen Lösungen hergestellt.[11]

Aus Abbildung 13 kann der Ausdruck für den Zusammenhang zwischen der Heizflächenbelastung q und der Temperaturdifferenz entnommen werden : $q = A\,\Delta t^n$, in welchem $n = 5{,}75$. Der Koeffizient A ist konzentrationsabhängig gemäß Abbildung 14.

Zwischen α und Δt konnte für methanolische Harnstofflösungen bei atmosphärischem Druck folgende Abhängigkeit festgestellt werden : $\alpha = B\,\Delta t.$[4,6]

Der Koeffizient B ist konzentrationsabhängig gemäß Abbildung 15.

Gleichfalls wird die Abhängigkeit zwischen α und q für Methanol bei verschiedenen Drucken angegeben (Abb. 16).

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Aufgrund der durchgeführten Messungen konnten im Falle wäßriger und methanolischer Harnstofflösungen die Zusammenhänge $\alpha = f(q)$, $\alpha = f(\Delta t)$, $q = f(\Delta t)$ in der Form quantitativer Ausdrücke festgelegt werden.

Für wäßrige Harnstofflösungen fällt die Wärmeübergangszahl beim Sieden mit zunehmender Konzentration und strebt einem Grenzwert bei Konzentrationen über 60 % zu.

Es wurden die Siedetemperaturen methanolischer Harnstofflösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Drucken bestimmt.

Die Abhängigkeit der Wärmeübergangszahl beim Sieden α von der Konzentration methanolischer Harnstofflösungen bei gleichbleibender Heizflächenbelastung besitzt ein Minimum bei 30 % Harnstoffgehalt.

Es wird der Zusammenhang $\alpha = f(q)$ für Methanol bei verschiedenen Drucken angegeben. Vergleichshalber wird derselbe Zusammenhang auch für Wasser bei atmosphärischem Druck hinzugefügt.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 493–501 (1967)

SELS COMPLEXES DE L'ACIDE 5-NITROBARBITURIQUE. V

COMPLEXES DE L'ACIDE 5-NITROBARBITURIQUE AVEC LE BARYUM ET DES BASES DU GROUPE DE LA PYRIDINE

MARCEL BOSTAN et MARGARETA P. PONI

Institut de Chimie Macromoléculaire « Petru Poni » de l'Académie,
Filiale de Jassy, Aleea Grigore Ghica Vodă 41 A

Reçu le 24 octobre 1966

On a synthétisé des complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec le baryum et des bases du groupe de la pyridine : pyridine, α-, β- et γ-picoline, 2,4- et 2,6-lutidine et 2,4,6-collidine. On a présenté les données analytiques des spectres IR, les courbes thermodifférentielles et thermogravimétriques, l'ordre de réaction et les valeurs de l'énergie d'activation des réactions de pyrolyse.

On poursuit l'étude sur les complexes formés par l'acide 5-nitrobarbiturique avec les métaux des groupes IIA et IIIB et des bases du groupe de la pyridine. Une partie des résultats obtenus ont été déjà présentés dans des travaux antérieurs.[1–4] Nous donnons ci-dessous les résultats de nos recherches portant sur les complexes formés par cet acide avec le baryum et des bases du groupe de la pyridine : pyridine, α-, β- et γ-picoline, 2,4- et 2,6-lutidine et 2,4,6-collidine. Dans ces complexes se trouve fixée par coordination une seule molécule de base. Outre le complexe avec 2,4,6-collidine qui fixe seulement trois molécules d'eau, tous les autres complexes prennent cinq molécules d'eau, eau d'hydratation qui se perd au chauffage, les complexes devenant anhydres aux environs de la température de 140–160° (leur couleur change du bleu pâle à l'orange).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

On traite à chaud une solution aqueuse d'acide 5-nitrobarbiturique avec une solution de base (solution aqueuse pour la pyridine, α-, β- et γ-picoline, ou dans le méthanol pour 2,4- et 2,6-lutidine et 2, 4, 6-collidine) acide : base = 2 : 1. A chaud, on ajoute à ce mélange une solution

---

[1] Mg. Poni, N. Iorga et M. Bostan, *Studii şi Cercetări Şti. chim., Fil. Iaşi*, **1**, 19 (1963).
[2] Mg. Poni, M. Bostan, N. Iorga et I. Gabe, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 575 (1964).
[3] Mg. Poni, N. Iorga, M. Bostan et I. Gabe, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 5 (1965).
[4] Mg. Poni, M. Bostan et N. Iorga, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 343 (1966).

d'azotate de baryum. Le précipité qui apparaît immédiatement est laissé reposer pendant quelques heures, après quoi il est filtré à l'aide d'une trompe à vide. On lave le précipité dans de l'eau, du méthanol et de l'éther. La substance séchée est bleu pâle.

L'appareillage utilisé pour l'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle a été décrit dans d'autres travaux.[1,2] La vitesse du chauffage employé pour effectuer les analyses thermodifférentielles et thermogravimétriques a été de 10°/min.

Résultats analytiques :

$(C_4H_2O_5N_3)_2BaC_5H_5N.5H_2O$	*calculé* :	Ba 21,07 ;	N 15,07 %
	trouvé :	Ba 21,17 ;	N 15,24 %
$(C_4H_2O_5N_3)_2$ Ba α-$C_5H_4NCH_3.5H_2O$	*calculé* :	Ba 20,63 ;	N 14,75 %
	trouvé :	Ba 20,45 ;	N 14,92 %
$(C_4H_2O_5N_3)_2$ Ba β-$C_5H_4NCH_3.5H_2O$	*calculé* :	Ba 20,63 ;	N 14,75 %
	trouvé :	Ba 20,47 ;	N 15,13 %
$(C_4H_2O_5N_3)_2$Ba γ-$C_5H_4NCH_3.5H_2O$	*calculé* :	Ba 20,63 ;	N 14,75 %
	trouvé :	Ba 20,42 ;	N 14,89 %
$(C_4H_2O_5N_3)_2$Ba 2,4-$C_5H_3N(CH_3)_2.5H_2O$	*calculé* :	Ba 20,20 ;	N 14,54 %
	trouvé :	Ba 20,35 ;	N 14,80 %
$(C_4H_2O_5N_3)_2$Ba 2,6-$C_5H_3N(CH_3)_2.5H_2O$	*calculé* :	Ba 20,20 ;	N 14,54 %
	trouvé :	Ba 20,12 ;	N 14,68 %
$(C_4H_2O_5N_3)_2$Ba 2, 4, 6-$C_5H_2N(CH_3)_3.3H_2O$	*calculé* :	Ba 20,88 ;	N 14,90 %
	trouvé :	Ba 20,73 ;	N 14,97 %

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les complexes synthétisés ont été soumis à un traitement thermique, à la suite duquel a lieu leur déshydratation conformément aux réactions :

$$(C_4H_2O_5N_3)_2BaC_5H_5N.5H_2O \longrightarrow (C_4H_2O_5N_3)_2BaC_5H_5N + 5H_2O \tag{1}$$

$$(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ \alpha\text{-}C_5H_4NCH_3.5H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ \alpha\text{-}C_5H_4NCH_3 + 5H_2O \tag{2}$$

$$(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ \beta\text{-}C_5H_4NCH_3.5H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ \beta\text{-}C_5H_4NCH_3 + 5H_2O \tag{3}$$

$$(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ \gamma\text{-}C_5H_4NCH_3.5H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ \gamma\text{-}C_5H_4NCH_3 + 5H_2O \tag{4}$$

$$(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ 2{,}4\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2.5H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ 2{,}4\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2 + 5H_2O \tag{5}$$

$$(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ 2{,}6\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2.5H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ 2{,}6\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2 + 5H_2O \tag{6}$$

$$(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ 2{,}4{,}6\text{-}C_5H_2N(CH_3)_3.3H_2O \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ 2{,}4{,}6\text{-}C_5H_2N(CH_3)_3 + 3H_2O \tag{7}$$

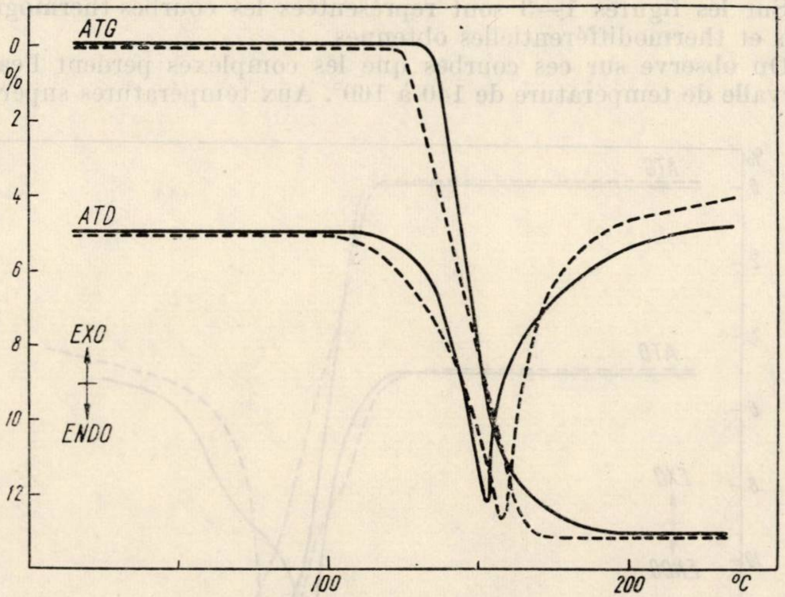


Fig. 1. — Les courbes thermogravimétriques (ATG) et thermodifférentielles (ATD) des complexes : $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ C_5H_5N.5H_2O$ —— ; $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ 2,4,6\text{-}C_5H_2N(CH_3)_3.3H_2O$ - - - - -

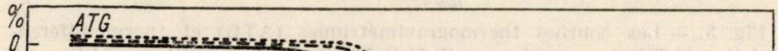


Fig. 2. — Les courbes thermogravimétriques (ATG) et thermodifférentielles (ATD) des complexes : $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ \alpha\text{-}C_5H_4NCH_3.5H_2O$ —— ; $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ \beta\text{-}C_5H_4NCH_3.5H_2O$ - - - - ; $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ \gamma\text{-}C_5H_4NCH_3.5H_2O$ . . .

Sur les figures 1—3 sont représentées les courbes thermogravimétriques et thermodifférentielles obtenues.

On observe sur ces courbes que les complexes perdent l'eau dans l'intervalle de température de 140 à 160°. Aux températures supérieures à 160° les complexes sont anhydres et stables, jusqu'à 300°, quand ils se décomposent avec explosion. Le seul pic endothermique existant sur chaque courbe thermodifférentielle correspond à la déshydratation des complexes.

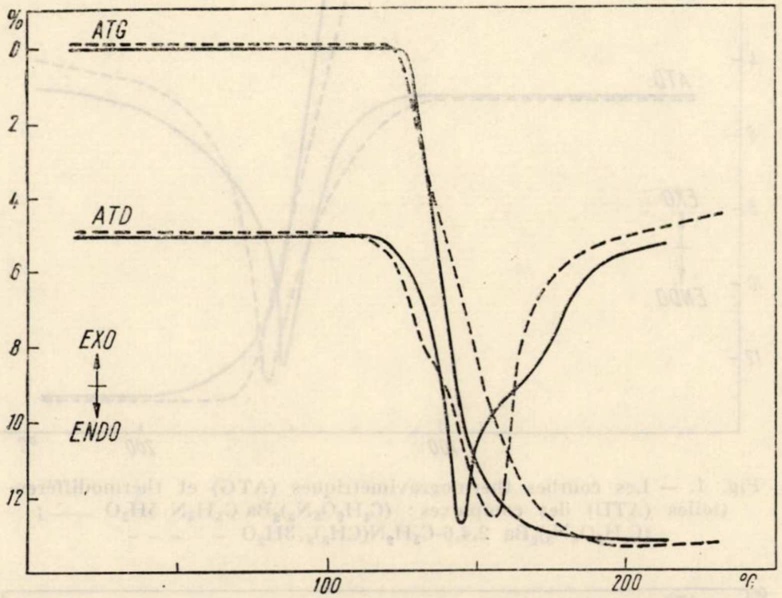


Fig. 3. — Les courbes thermogravimétriques (ATG) et thermodifférentielles (ATD) des complexes : $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ 2,4\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2 . 5H_2O$ ——— ; $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ 2,6\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2 . 5H_2O$ - - - - - .

Pour la détermination de l'ordre de réaction et le calcul de l'énergie d'activation des réactions de pyrolise on a employé l'équation de Freeman et Carroll[5] :

$$\frac{-\dfrac{E}{2{,}3R}\,\Delta T^{-1}}{\Delta\log\ w_r} = -\,x + \frac{\Delta\log\left(\mathrm{d}w/\mathrm{d}t\right)}{\Delta\log w_r} \qquad (8)$$

où : E = l'énergie d'activation de la réaction (cal/mole) ; x = l'ordre de réaction ; T = la température en °K ; R = la constante des gaz (1,987 cal/°K.mole) ; $w_r = w_c - w$, où w_c est la perte en poids à la fin de la réaction et w la perte en poids au temps t. L'ordre de réaction est donné par l'intersection avec l'ordonnée de la droite avec la pente $-E/2{,}3\ R$ résultée de la représentation graphique de la fonction $\dfrac{\Delta\log\ (\mathrm{d}w/\mathrm{d}t)}{\Delta\log w_r}$, fonction de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log w_r}$. Sur les figures 4 et 5 on donne les représentations graphiques pour les réactions (1—7). On a calculé à l'aide de l'équation (8) l'énergie d'activation pour les points qui déterminent les droites des figures 4 et 5.

---

[5] E. S. Freeman et B. B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).

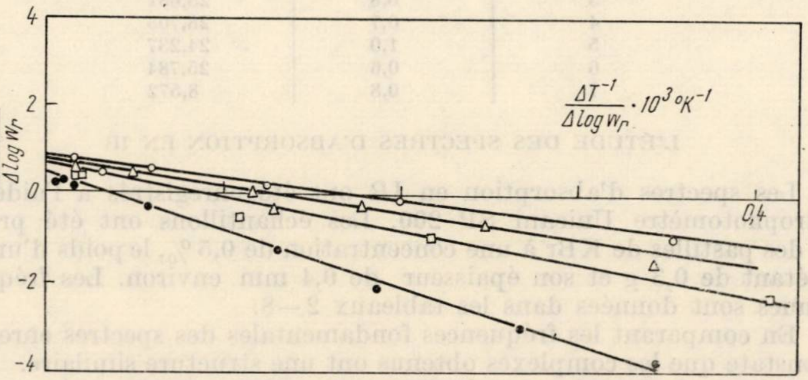


Fig. 4. — Les courbes de la dépendance de la fonction $\frac{\Delta \log (dw/dt)}{\Delta \log w_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log w_r}$

des complexes : $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ C_5H_5N.5H_2O$ ——●——;
$(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\alpha\text{-}C_5H_4NCH_3.5H_2O$ ——○——;
$(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ \beta\text{-}C_5H_4NCH_3.5H_2O$ ——△——;
$(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ \gamma\text{-}C_5H_4NCH_3.5H_2O$ ——□——.

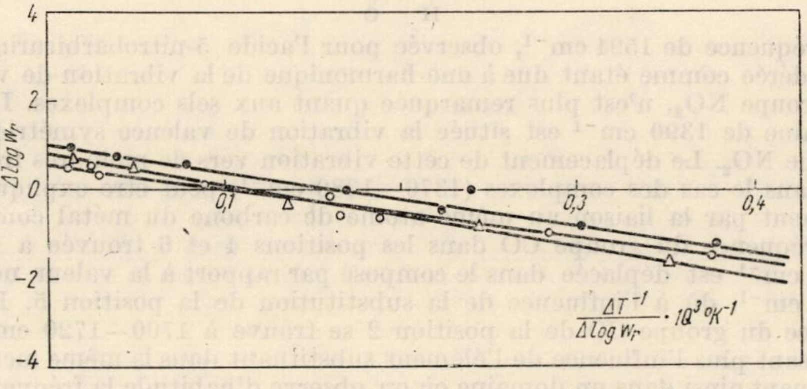


Fig. 5. — Les courbes de la dépendance de la fonction $\frac{\Delta \log (dw/dt)}{\Delta \log w_r}$ de $\frac{\Delta T^{-1}}{\Delta \log w_r}$

des complexes : $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ 2,4\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2.5H_2O$ ——●——;
$(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ 2,6\text{-}C_5H_3N(CH_3)_2.5H_2O$ ——○——;
$(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ 2,4,6\text{-}C_5H_2N(CH_3)_3.3H_2O$ ——△——.

Les valeurs moyennes de l'énergie d'activation et l'ordre de réaction sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1

Les valeurs moyennes de l'ordre de réaction x et de l'énergie d'activation E des réactions de déshydratation thermique

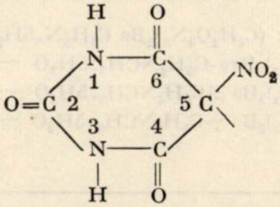
Réaction	x	E(kcal/mole)
1	0,5	24,789
2	0,9	20,737
3	0,8	25,681
4	0,7	28,705
5	1,0	24,237
6	0,6	25,784
7	0,8	8,572

L'ÉTUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION EN IR

Les spectres d'absorption en IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Unicam SP 200. Les échantillons ont été préparés dans des pastilles de KBr à une concentration de 0,5 %, le poids d'une pastille étant de 0,3 g et son épaisseur de 0,4 mm environ. Les fréquences obtenues sont données dans les tableaux 2–8.

En comparant les fréquences fondamentales des spectres enregistrés on constate que les complexes obtenus ont une structure similaire.

L'étude du domaine de fréquence entre 1550 et 1800 cm^{-1} permet de constater que la liaison acide-métal est réalisée au carbone de la position 5 :



La fréquence de 1594 cm^{-1}, observée pour l'acide 5-nitrobarbiturique[2] et considérée comme étant due à une harmonique de la vibration de valence du groupe NO_2, n'est plus remarquée quant aux sels complexes. Dans le domaine de 1390 cm^{-1} est située la vibration de valence symétrique du groupe NO_2. Le déplacement de cette vibration vers de moindres fréquences dans le cas des complexes (1370–1380 cm^{-1}) peut être expliqué précisément par la liaison au même atome de carbone du métal complexé. La fréquence du groupe CO dans les positions 4 et 6 trouvée à 1650–1660 cm^{-1} est déplacée dans le composé par rapport à la valeur normale 1710 cm^{-1}, dû à l'influence de la substitution de la position 5. La fréquence du groupe CO de la position 2 se trouve à 1700–1720 cm^{-1}, ne subissant plus l'influence de l'élément substituant dans la même mesure et se situant ainsi dans un domaine où on observe d'habitude la fréquence du groupe CO pour des cycles à 6 termes.[6]

Les vibrations de valence de la liaison -OH apparaissant dans le domaine 3300–3500 cm^{-1}, disparaissent complètement chez tous les complexes, après le processus de déshydratation, ce qui confirme les données des analyses thermogravimétriques.

[6] R. N. Jones, V. Z. Wiliams, M. J. Whalen et K. Dobriner, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 2024 (1948) ; R. N. Jones, P. Humphries et K. Dobriner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 241 (1949) ; **72**, 956 (1950).

Tableau 2

Les bandes d'absorption dans l'IR (cm⁻¹) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ C_5H_5N.5H_2O$, hydraté *(A)* et anhydre *(B)*

A	*B*	*A*	*B*
670 m	—	1295 ti	1295 ti
700 i	700 i	1380 ti	1380 ti
735 m	720 m	1432 i	1432 i
750 m	745 m	1450 i	—
760 m	760 m	1490 m	1480 i
780 i	780 i	1655 }	1655 }
795 i	795 i	1695 } ti	1680 } ti
850 m	855 i	1715 }	1715 }
865 m	—	1775 m	1755 m
1055 f	1050 f	2825 i	2825 i
1072 f	—	3020 i	3020 i
1140 i	1140 i	3140 i	3200 i
1248 i	1255 i	3400 i	—

Tableau 3

Les bandes d'absorption dans l'IR (cm⁻¹) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ \alpha\text{-}C_5H_4NCH_3 \cdot 5H_2O$, hydraté (*A*) et anhydre (*B*)

A	*B*	*A*	*B*
660 m	—	1290 ti	1290 ti
695 i	695 i	1375 ti	1375 ti
727 i	727 i	1430 i	1410 i
745 m	745 m	1445 i	—
755 i	755 m	1482 m	1475 i
775 i	775 i	1650 }	1650 }
793 i	793 i	1692 } ti	1675 } ti
840 m	—	1707 }	1707 }
857 m	850 m	1770 m	1770 m
1050 m	1050 m	2815 i	2815 i
1065 m	1065 m	3010 i	3030 i
1130 i	1130 i	3120 i	3160 i
1240 i	1250 i	3390 i	—

Tableau 4

Les bandes d'absorption dans l'IR (cm⁻¹) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\ \beta\text{-}C_5H_4NCH_3 \cdot 5H_2O$, hydraté (*A*) et anhydre (*B*)

A	*B*	*A*	*B*
660 m	—	1290 ti	1290 ti
690 i	690 i	1373 ti	1373 ti
728 i	728 i	1430 i	1430 i
745 m	745 m	1447 i	—
755 i	755 m	1482 m	1475 i
775 i	775 m	1650 }	1650 }
795 i	795 i	1695 } ti	1680 } ti
840 m	—	1705 }	1705 }
857 m	850 m	1770 m	1770 m
1047 m	1047 m	2815 i	2815 i
1065 m	1065 m	3010 i	3030 i
1130 i	1130 i	3130 i	3190 i
1242 i	1250 i	3360 i	—

Tableau 5

Les bandes d'absorption dans l'IR (cm^{-1}) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2$ Ba γ-$C_5H_4NCH_3.5H_2O$, hydraté (*A*) et anhydre (*B*)

A	*B*	*A*	*B*
700 i	700 i	1380 ti	1375 ti
735 i	720 m	1435 i	1425 i
762 i	762 i	1450 i	—
780 i	780 i	1490 m	1480 i
800 i	800 ti	1655	1655
850 m	855 i	1695 } ti	1680 } ti
865 m	—	1710	1710
1055 m	1055 m	1775 m	1775 m
1072 m	—	2830 i	2830 i
1138 i	1138 ti	3030 i	3050 i
1248 i	1255 ti	3140 i	3200 i
1300 ti	1300 ti	3405 i	—

Tableau 6

Les bandes d'absorption dans l'IR (cm^{-1}) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2$Ba 2,4-$C_5H_3N(CH_3)_2.5H_2O$, hydraté (*A*) et anhydre (*B*)

A	*B*	*A*	*B*
665 m	—	1295 ti	1295 ti
700 i	700 i	1380 ti	1380 ti
732 i	720 m	1432 i	1425 i
750 m	750 m	1450 i	—
760 i	760 m	1487 m	1480 i
780 i	780 i	1655	1655
798 i	798 i	1679 } ti	1680 } ti
847 m	755 m	1712	1712
862 i	—	1775 m	1775 m
1052 m	1052 m	2835 i	2835 i
1070 m	—	3040 i	3050 i
1142 i	1140 ti	3150 i	3200 i
1247 i	1255 i	3400 i	—

Tableau 7

Les bandes d'absorption dans l'IR (cm^{-1}) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2$Ba 2,6-$C_5H_3N(CH_3)_2 \cdot 5H_2O$, hydraté (*A*) et anhydre (*B*)

A	*B*	*A*	*B*
665 m	—	1290 ti	1290 ti
695 i	695 i	1375 ti	1375 ti
730 i	720 m	1430 i	1425 i
747 m	747 m	1448 i	—
760 i	760 i	1485 m	1480 i
780 i	—	1652	1652
795 i	795 i	1695 } ti	1680 } ti
847 m	855 m	1710	1710
860 i	—	1770 m	1770 m
1052 m	1052 m	2830 i	2830 i
1070 m	—	3020 i	3040 i
1135 i	1135 ti	3140 i	3200 i
1242 i	1250 ti	3400 i	—

Tableau 8

Les bandes d'absorption dans l'IR (cm^{-1}) du complexe $(C_4H_2O_5N_3)_2Ba\,2,4\text{-},6\text{-}C_5H_2N(CH_3)_3 \cdot 3H_2O$, hydraté (*A*) et anhydre (*B*)

A	*B*	*A*	*B*
665 m	—	1297 ti	1297 ti
695 i	695 i	1380 ti	1375 ti
732 i	720 m	1435 i	1427 i
750 m	750 m	1450 i	—
760 i	760 i	1487 m	1480 i
780 i	780 i	1657	1657
798 i	798 ti	1698 } ti	1680 } ti
847 m	855 i	1710	1710
862 i	—	1775 m	1775 m
1055 m	1055 m	2830 i	2830 i
1070 m	—	3040 i	3040 i
1135 i	1140 ti	3145 i	3200 i
1247 i	1255 ti	3400 i	—

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 503–509 (1967)

THIN-LAYER THERMOCHROMATOGRAPHY. I

THE SEPARATION OF DIAMIDOPHOSPHATES FROM TRIAMIDOPHOSPHATES

CANDIN LITEANU, FLORIN MĂRGINEANU and DAN MACAROVICI

Institute of Chemistry, Cluj Branch of the Academy of the Socialist Republic of Romania
Cluj, Str. Donath 59–65

Received November 12, 1966

The thin-layer thermochromatographic separation of diamidophosphate from triamidophosphate on cellulose was performed under isothermal conditions and using a temperature gradient. Under isothermal conditions at temperatures above 50° the separation is satisfactory. At temperature gradient the separation begins at grad. $t = 1.5°$/cm and the optimum is reached at grad. $t = 2.27°$/cm. It was shown that the mathematical treatments established for paper thermochromatography are also valid in the case of thin-layer thermochromatography on cellulose.

From Biberacher's[1] work it appears that the paper chromatographic separation of diamidophosphate from triamidophosphate and of mono amidophosphate from phosphate is not satisfactory. The differences between R_f values within both pairs are too small, as is shown in table 1.

Table 1

Substance	R_f
Triamidophosphate	0.56
Diamidophosphate	0.58
Monoamidophosphate	0.44
Phosphate	0.42

In the present work we attempted to study the thin-layer thermochromatographic separation of the first pair of amidophosphates mentioned above both under isothermal conditions (with increasing temperatures) and at temperature gradient.

---

[1] G. Biberacher, *Z. anorg. allg. Chem.*, **285**, 86 (1956).

EXPERIMENTAL

The experiments were carried out on glass plates (3.5 × 25 cm) covered with a thin-layer of cellulose (C. Schleicher & Schüll Zellulosepulver für die Säulenchromatographie cellulose was used). The cellulose was activated according to the method of J. Aurenge and coworkers [2] in the following way : the cellulose was rinced successively with 2 n hydrochloric acid, 7 % of 8-oxyquinoleine, ethanol and distilled water up to pH 7, then allowed to dry. The dry cellulose was sieved and the fraction which passes through 0.07 mm sievemesh was employed.

The well cleaned glass plates were covered with a suspension containing 47.5 g cellulose in 250 ml distilled water using an automatic device. After covering the plates were allowed to dry at room temperature in the air for 3 hours and then 1 hour in an electric oven at 50°. In spite of the precautions taken, the thickness of the plates varied between 0.30 and 0.35 mm and this resulted in a certain variation of the migration of spots without a modification of R_f values, provided the other working conditions were constant. Even at the same thickness of the plates some variations may appear because the density of the cellulose layer may be different.

As eluents we used the Biberacher [1] alkaline eluent (20 ml dimethylformamide, 20 ml methylethylketone, 99 ml distilled water and 1 ml ammonia 22°Bé) and an acidical eluent used by J. Aurenge and coworkers [2] (30 ml water, 35 ml ethanol, 15 ml isobutanol, 20 ml isopropanol, 0.4 ml ammonia 22° Bé and 5 g trichloracetic acid). The acid eluent produced hydrolysis of amidophosphates therefore it was no longer used. The developer used was that given by Biberacher [1] (250 ml 3 % solution ammonium molybdate, 20 ml hydrochloric acid, 20 ml perchloric acid and water up to 1000 ml). Before use the covered plates were washed through ascending elution with the same eluent as for the separation and then dried again.

The potassium diamidophosphate was synthesized as indicated by N. H. Stokes [3] and the triamidophosphate by the method of R. Klement and O. Koch. [4]

Both substances were dissolved in the eluent and layed on the plates with the aid of a capillary micropipette. The maximum amount used did not exceed 25 μg mixture. The starting point was 4 cm above the lower edge of the plates and at least 0.5 cm distant from the lateral edges in order to avoid edge-effects. The plates thus loaded were eluted in the devices described in figures 1 and 2, already used by C. Liteanu and S. Gocan. [5,6]

Figure 1 gives the outline of the installation for isothermal chromatography. In the outer mantel of the chromatographic chamber a circulating water from a thermostate maintains the temperature at the desired value. The temperature varies from 20° to 80°.

The installation for thermochromatography is described in figure 2. In the lower part there is a thermostated bath which maintains a constant temperature at 20° (lower temperature $= t_i$) and in the upper part there is an electric resistance which adjusts the temperature at the desired value and is regulated by a rheostate (upper temperature $= t_s$). Two suitable located thermometers are used for temperature control. An electric stabilizer, an ampermeter and a voltmeter complete the montage of the heating circuitry.

The difference between the upper and lower temperature divided by the distance separating them is called temperature-gradient.

$$\frac{t_s - t_i}{d} = \text{grad. } t \qquad (1)$$

---

[2] J. Aurenge, M. Degeorges and J. Normand, *Bull. Soc. chim. France*, **1964**, 508.

[3] N. H. Stockes, *Amer. Chem. J.*, **16** , 123 (1894) ; *Chem. Zentr.*, **1894 I**, 667.

[4] R. Klement and O. Koch, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **87**, 333 (1954).

[5] C. Liteanu and. S. Gocan, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **6**, 99 (1961).

[6] C. Liteanu and S. Gocan, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **7**, 99 (1962).

and is expressed in °C/cm. The lower temperature was kept constant at 20° and the upper temperature varied from 30° to 90°. The plates were first introduced into chromatographic chambers without immersion and kept there for 45 min to reach equilibrium in this environment.

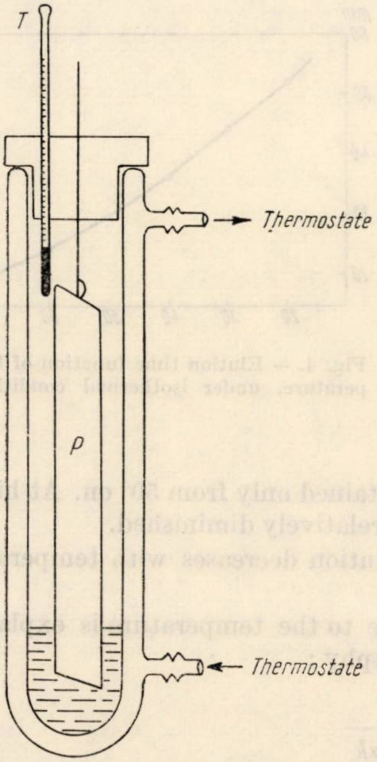


Fig. 1. — Chromatographic chamber for isothermal determinations; P — plate, T — thermometer.

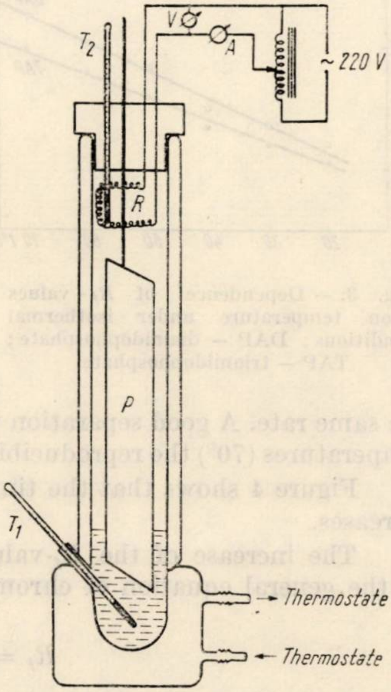


Fig. 2. — Chromatographic chamber for determinations in temperature gradient; P — plate, T_1, T_2 — thermometers, R — electric resistance.

The plates were then immersed in eluent at a constant depth, which was in our case 1.5 cm, The immersion must be constant, any modification produces a variation of the experimental results. In all cases the final height of the eluent was 168—170 mm. The eluted plates were quickly dried with an infrared source to avoid the autodiffusion. Then the plates were sprayed with the developer, dried again and developed with ultraviolet radiation. The spots were blue or violet on a white background. The distances were measured with a slide gauge. The time needed for a determination in isothermal conditions was 20—30 minutes and with temperature gradient 20—70 minutes, proportionally with the growth of the gradient value.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The thin-layer thermochromatographic separation of diamidophosphate from triamidophosphate was performed. In the first part the temperature dependence of the R_f values was aimed.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 503 – 509 (1967

The separation was not satisfactory just as in the case of paper chromatography[1] at room temperature (20°). The R_f values of both substances increase linearly with the temperature as shown in figure 3 but not at the same rate. A good separation was obtained only from 50° on. At higher temperatures (70°) the reproducibility is relatively diminished.

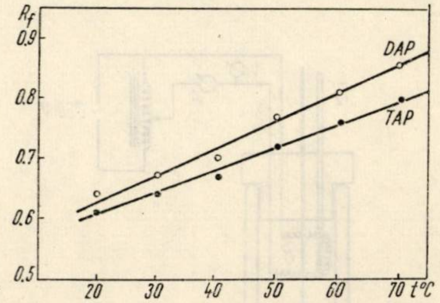


Fig. 3. — Dependence of R_f - values upon temperature under isothermal conditions ; DAP — diamidophosphate ; TAP — triamidophosphate.

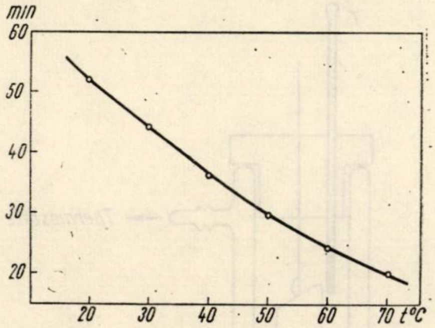


Fig. 4. — Elution time function of temperature, under isothermal conditions.

Figure 4 shows that the time of elution decreases with temperature increases.

The increase of the R_f-values due to the temperature is explained by the general equation of chromatography :

$$R_f = \frac{1}{1 + \alpha k} \tag{2}$$

The partition coefficient α diminishes when the temperature increases, while the k value (the ratio between stationary phase volume and mobile phase volume) remains practically constant. The decrease in the partition coefficient α is due to the increase in the solubility in the mobile phase. Because the temperature dependence of the solubility of the two amidophosphate is not the same the differences between the R_f values increase and therefore a better separation can be obtained by increasing the temperature. In spite of high temperatures the hydrolysis did not appear, because the elution time was short. The results obtained in temperature gradient are shown (fig. 5) in the second part of the work.

With increasing temperature gradient the R_f values of the triamidophosphate increases faster than those of the diamidophosphate. Beginning with the grad$\cdot t$ = 1.5°C/cm ($t_i = 20°$, $t_s = 50°$) there is a good separation which is gradually improving up to the grad. t = 2.27°/cm (t_i=20°, t_s=70°).

In figure 6 the variation of the difference (ΔR_f) between the values R_f of the two substances is plotted *versus* grad. t. At gradients higher than grad. t = 2.27°/cm the resolution decreases because the hydrolysis becomes evident.

S. Gocan and C. Liteanu[7] established a mathematical relation for the R_f-values at a given gradient in the case of the paper chromatography :

$$R_f = \frac{1}{1 + \alpha_0 k_0 - \dfrac{\alpha_0 k_0}{\mathrm{grad}_{\mathrm{lim}}\, t} \cdot \mathrm{grad.}\, t} \tag{3}$$

where $\alpha_0 k_0$ represents the limiting value of the αk from the general equation (2) for $\mathrm{grad} \cdot t = 0$; and $\mathrm{grad}_{\mathrm{lim}} t$ is the limiting value of the temperature gradient ($\alpha k = 0$) when the substance migrates with the front of the eluent.

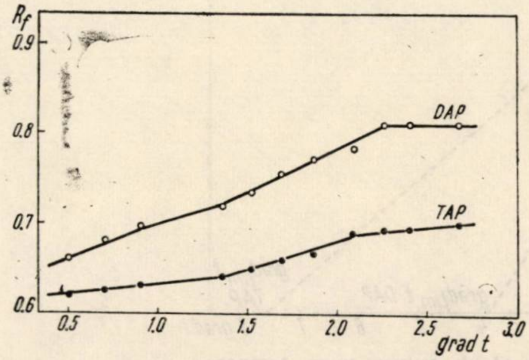


Fig. 5. — Dependence of R_f-values upon temperature gradient; DAP — diamidophosphate; TAP — triamidophosphate.

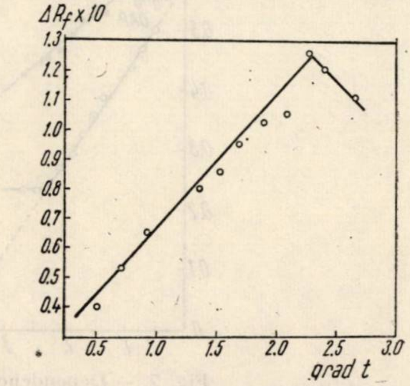


Fig. 6. — Variation of the difference between the R_f-values (ΔR_f) with temperature gradient.

Table 2

Temp. gradient °C/cm	Diamidophosphate					Triamidophosphate				
	R_f experim.	αk calc. eq.(2)	$\alpha_0 k_0$ (fig. 7)	$\mathrm{grad}_{\mathrm{lim}} t$ (fig. 7)	R_f calc. eq. (3)	R_f experim.	αk calc. eq. (2)	$\alpha_0 k_0$ (fig. 7)	$\mathrm{grad}_{\mathrm{lim}} t$ (fig. 7)	R_f calc. eq. (3)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0.50	0.660	0.501			0.666	0.620	0.612			0.618
0.70	0.680	0.470			0.682	0.627	0.594			0.625
0.90	0.695	0.438			0.694	0.630	0.587			0.632
1.36	0.720	0.388			0.729	0.640	0.531			0.645
1.52	0.737	0.360			0.740	0.650	0.538			0.653
1.68	0.755	0.324	0.575	3.80	0.754	0.660	0.515	0.660	7.51	0.660
1.86	0.772	0.295			0.720	0.670	0.492			0.666
2.09	0.785	0.275			0.793	0.680	0.470			0.676
2.27	0.810	0.234			0.811	0.685	0.459			0.683
2.40	0.810	0.234			0.824	0.690	0.449			0.686
2.68	0.810	0.234			0.853	0.700	0.428			0.700

The values $\alpha_0 k_0$ and $\mathrm{grad}_{\mathrm{lim}}\, t$ were obtained by extrapolation of the curve representing the dependence of the values of αk upon the temperature gradient calculated from experimental R_f values using the general equation (2) (table 2, fig. 7). Replacing the values of $\alpha_0 k_0$ and $\mathrm{grad}_{\mathrm{lim}} t$

---

[7] S. Gocan and C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 715 (1964).

in the equation we obtained (3) the theoretical values of the R_f at different temperature gradients.

The calculated values of the R_f are in good agreement with the experimental ones (table 2). In this way the validity of the mathematical relation established for the paper chromatography in temperature-gradient was demonstrated also for the thin-layer thermochromatography on cellulose.

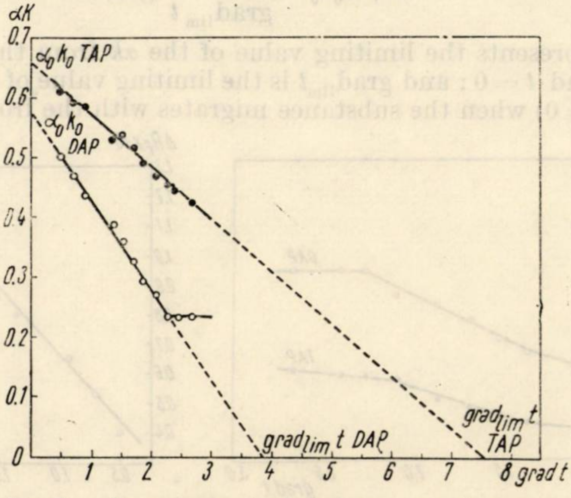


Fig. 7. — Dependence of αk - values upon temperature gradient.

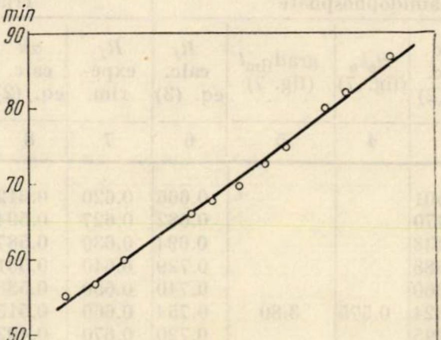


Fig. 8. — Elution time function of temperature gradient.

Figure 8 shows the increase in the elution time with increasing values of the temperature-gradient.

The mechanism of the separation in temperature-gradient is somewhat different from that acting under isothermal conditions. The temperature has here the same action as in the isothermal separation but, as shown in figure 8, the time of the elution increases with increasing gradient; therefore the rate of the elution is smaller.

C. Liteanu and S. Gocan[8] explained this by the evaporation of the eluent on the upper part and its condensation at eluent surface. In the chromatographic chamber a vapour tension gradient is established, the values of which are inversely proportional to those of the temperature gradient. The loss of the eluent in the upper part of the plate is compensated by the condensation and the migration of a new quantity at the lower part. Consequently in order to reach the same front height in temperature-gradient as under isothermal conditions, more eluent must pass through the thin-layer, that is to say, the plate must have a greater theoretical length.

This results in greater differences of the values of the R_f (ΔR_f) of the two components, under temperature-gradient conditions, than under isothermal conditions, and, consequently, the separation is better.

CONCLUSIONS

1. It was attempted to separate diamidophosphate from triamidophosphate in thin-layer chromatography on cellulose under isothermal conditions and using a temperature-gradient.

2. Under isothermal conditions a good separation is obtained above 50° but the ΔR_f-values are low.

3. A very good separation is obtained in temperature-gradient (grad. $t = 2.27°/\text{cm}$).

4. It was shown that the mathematical treatments established for paper chromatography with temperature-gradient are also valid in the case of thin-layer thermochromatography.

5. It was proved that the thin-layer thermochromatography in the case of the examined substances is a good and efficient method, much faster than the paper chromatography.

---

[8] C. LITEANU and S. GOCAN, in press.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 503–509 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, 12, 511–515 (1967)

COMBINAISONS ZINC-DIARYLAMIDES

SIMON FIŞEL, LUCIA ROMAN, ION POPESCU et MARGARETA PONI

Institut de Chimie Macromoléculaire « P. Poni » de l'Académie,
Filiale de Jassy, Section de Combinaisons Macromoléculaires Inorganiques
Aleea Grigore Ghica Vodă 41 A

Reçu le 1er novembre 1966

On a synthétisé une série de combinaisons zinc-diarylamides par la réaction d'acidolyse entre le diphényle-zinc et les arylamines primaires (aniline, *o*-, *m*- et *p*-toluidine, *o*-, *m*- et *p*-anisidine, *o*- et *p*-phénétidine, *o*-, *m*- et *p*-chloraniline, *o*-, *m*- et *p*-nitroaniline, *m*- et *p*-phénylène-diamine).

Les composés synthétisés sont sensibles à l'humidité atmosphérique. Afin d'expliquer les données expérimentales et les courbes de thermolyse, on a proposé un mécanisme de réaction, qui implique la formation des combinaisons de coordination (l'atome de zinc étant l'accepteur d'électrons et l'azote des amines le donneur) et ensuite la réaction d'acidolyse.

Les propriétés chimiques des dérivés organiques du zinc ont été sommairement étudiées par Frankland.[1] On a surtout recherché les méthodes de préparation.[2,3] Au cours des dernières décennies, le développement des recherches est dû au fait que de tels composés se sont avérés être des catalyseurs importants dans les réactions de polymérisation. Thiele et collaborateurs[4–8] ont étudié les combinaisons formées par le zinc-aryle et zinc-alkyle avec une série de bases.

Des combinaisons de coordination similaires des dialkyle et diaryle du zinc avec des substances organiques comprenant des atomes donneurs d'électrons (N,O,P,As) ont été préparées par Noltes et Van den Hurk.[9,10] La configuration électronique du zinc (couche de l'argon $+3d^{10}4s^2$) permet la synthèse de certaines combinaisons à liaisons de coordination ce qui s'explique par la possibilité de formation des complexes en plan hybridisés

---

[1] E. Frankland, *Jahresber.*, **1867**, 419.
[2] E. Dreher et R. Otto, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **2**, 542 (1869).
[3] S. Hilpert et G. Grüttner, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **46**, 1679 (1913).
[4] K. H. Thiele, *Z. anorg. Chem.*, **319**, 183 (1962).
[5] K. H. Thiele, *Z. anorg. Chem.*, **322**, 71 (1963).
[6] K. H. Thiele, *Z. anorg. Chem.*, **325**, 155 (1963).
[7] K. H. Thiele et S. Schröder, *Z. anorg. Chem.*, **337**, 14 (1965).
[8] K. H. Thiele et J. Köhler, *Z. anorg. Chem.*, **337**, 260 (1965).
[9] J. G. Noltes et J. W. G. Van den Hurk, *J. Organometal. Chem.*, **1**, 377 (1964).
[10] J. G. Noltes et J. W. G. Van den Hurk, *J. Organometal. Chem.*, **3**, 222 (1965).

sp^2 (complexes à liants monodentés), ainsi que par la formation des complexes tetraédriques à hybridation sp^3.

Les réactions d'acidolyse entre les amines et les composés zinc organiques sont beaucoup moins étudiées. Abraham et Hill[11] ont étudié les vitesses de réaction de la *p*-toluidine avec quelques combinaisons d'alkyle-zinc, sans toutefois isoler les composés, et Noltes[12] et Coates et Ridley[13] ont obtenu une série de combinaisons de la réaction entre les amines secondaires et des composés dialkyle-zinc et diaryle-zinc.

Dans la présente note, nous décrivons les résultats obtenus dans l'étude de la réaction entre le diphényle-zinc et certaines amines aromatiques primaires.

On a employé les amines suivantes : aniline, *o*-, *m*- et *p*-toluidine, *o*-, *m*- et *p*-anisidine, *o*- et *p*-phénétidine, *o*-, *m*- et *p*-chloraniline, *o*-, *m*- et *p*-nitroaniline, *o*- et *p*-phénylène-diamine.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le diphényle-zinc a été préparé suivant les indications données par Krause et von Grosse[14] du diphényle-mercure et de la limaille de zinc, dans l'appareil à trois compartiments, décrit par Popescu et ses collaborateurs[15]. Les réactifs sont introduits dans le premier compartiment de l'appareil, on passe un courant d'azote purifié (libre d'oxygène et d'humidité) et on chauffe jusqu'au commencement de la réaction ; après quelques minutes, pendant lesquelles la réaction exothermique n'a plus besoin d'être réchauffée, on passe un fort courant d'azote et on chauffe de nouveau jusqu'à ce que le diphényle-mercure, non entré dans la réaction, soit éloigné par entraînement.

Le diphényle-zinc blanc jaunâtre, préparé suivant le procédé décrit ci-dessus, comprenant de la limaille de zinc, est dissous à l'intérieur de l'appareil, sous courant d'azote, avec de l'éther éthylique anhydre. La solution transvasée dans le second compartiment est ensuite laissée jusqu'à la complète clarification afin de la décanter dans le troisième compartiment. En maintenant continuellement un courant d'azote, on introduit goutte à goutte dans le vase un excès d'amine (par exemple aniline, toluidine) anhydre, dissoute dans de l'éther éthylique anhydre. Après quelque temps, la réaction devient exothermique et s'achève rapidement par l'apparition d'un précipité, qui est lavé (sous courant d'azote) dans le compartiment de réaction avec de l'éther éthylique anhydre. La solution éthérée résultée du lavage est décantée dans le compartiment voisin. Après quelques lavages, l'excès d'amine est éloigné.

Pour le séchage du précipité, le compartiment est chauffé au bain-marie, tandis que le compartiment voisin est refroidi avec de la glace. De cette façon on éloigne la plus grande partie de l'éther. Ensuite, on continue le séchage sous vide (à l'aide d'une pompe) sous un faible courant d'azote.

Les amines ont été purifiées et déshydratées au préalable, selon le cas, soit par le séchage sur des granules d'hydrate de potassium et la distillation, soit par la cristallisation et l'élimination du gaz sous vide.

---

[11] M. H. Abraham et J. A. Hill, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 175.

[12] J. G. Noltes, *Rec. Trav. chim.*, **84**, 126 (1965).

[13] G. E. Coates et D. Ridley, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1870.

[14] E. Krause et A. von Grosse, «Die Chemie der metallorganischen Verbindungen» Verlag von Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1937, p. 118.

[15] I. Popescu, A. Ciobanu, D. Giurgiu et M. Bostan, *Rev. Roumaine Chim.*, (sous presse).

Les analyses et les caractéristiques des produits obtenus sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1

Les analyses et les caractéristiques des produits zinc-diarylamides

Le composé	L'aspect du composé	Analyses			
		Calculé		Trouvé	
		Zn %	N %	Zn %	N %
$Zn(C_6H_5NH)_2$	Poudre cristalline de couleur blanche	26,20	11,22	26,39	11,33
$Zn(o\text{-}CH_3C_6H_4NH)_2$	Poudre cristalline blanche qui sous l'action de la lumière devient rose	23,55	10,08	23,78	9,88
$Zn(m\text{-}CH_3C_6H_4NH)_2$	Poudre cristalline qui se décompose vite en contact avec l'air	23,55	10,08	24,86	10,26
$Zn(p\text{-}CH_3C_6H_4NH)_2$	Poudre cristalline qui se décompose vite en contact avec l'air	23,55	10,08	21,00	10,36
$Zn(o\text{-}CH_3OC_6H_4NH)_2$	Cristaux incolores qui sous l'action de l'air et de la lumière deviennent marron	21,12	9,04	21,32	8,81
$Zn(m\text{-}CH_3OC_6H_4NH)_2$	Poudre cristalline de couleur blanche	21,12	9,04	22,22	8,73
$Zn(p\text{-}CH_3OC_6H_4NH)_2$	Poudre cristalline de couleur blanche	21,12	9,04	21,88	9,85
$Zn(o\text{-}C_2H_5OC_6H_4NH)_2$	Poudre cristalline de couleur blanche	19,37	8,29	19,22	8,25
$Zn(p\text{-}C_2H_5OC_6H_4NH)_2$	Poudre cristalline de couleur blanche	19,37	8,29	18,61	8,74
$Zn(o\text{-}ClC_6H_4NH)_2$	Poudre cristalline de couleur blanche	20,53	8,79	21,93	8,65
$Zn(m\text{-}ClC_6H_4NH)_2$	Poudre cristalline de couleur blanche	20,53	8,79	20,97	9,65
$Zn(p\text{-}ClC_6H_4NH)_2$	Poudre cristalline de couleur blanche	20,53	8,79	20,41	8,54
$Zn(o\text{-}NO_2C_6H_4NH)_2$	Poudre cristalline rouge-brun. En contact avec l'air elle devient jaune	19,25	16,49	19,43	15,86
$Zn(m\text{-}NO_2C_6H_4NH)_2$	Cristaux orange. En contact avec l'air ils deviennent jaunes ensuite bruns	19,25	16,49	18,79	16,00
$Zn(p\text{-}NO_2C_6H_4NH)_2$	Poudre cristalline qui en contact avec l'air devient jaune	19,25	16,49	20,86	12,10

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les composés organiques du type zinc diaryle-amide s'obtiennent par la réaction d'acidolyse entre le diphényle-zinc et les amines primaires aromatiques :

$$Zn(C_6H_5)_2 + 2\,Ar{-}NH_2 \longrightarrow Zn(ArNH)_2 + 2\,C_6H_6.$$

La présence du benzène comme produit secondaire confirme cette réaction.

Les produits se décomposent en présence de l'air humide, hydrolysant et mettant en liberté l'amine et l'hydroxyde de zinc :

$$Zn(ArNH)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,Ar{-}NH_2 + Zn(OH)_2 .$$

Chez certains composés cette réaction devient violente en présence de l'eau. Les réactions d'hydrolyse sont accompagnées de puissants effets thermiques négatifs ce qui constitue un indice de la variation de la nature de la liaison métal-azote. Il est bien connu que les énergies de formation des liaisons électrovalentes sont de beaucoup plus grandes que celles des liaisons covalentes. Par l'hydrolyse la liaison covalente Zn—N est substituée par la liaison $Zn^{2+}(OH)_2^-$ avec un contenu énergétique moindre. La différence est partiellement consommée afin de refaire la liaison covalente H—N de l'amine.

Ils sont insolubles dans les solvants organiques, fait qui n'a pas permis de déterminer leurs poids moléculaires. Leur insolubilité enregistrée plaide pour l'hypothèse d'une structure polymère des combinaisons discutées.

L'analyse thermogravimétrique montre que les composés les plus stables se décomposent en perdant l'amine à une température déterminée. On donne comme exemple sur la figure 1 le thermogramme de décomposition du dérivé obtenu avec la *p*-chloraniline. Le thermogramme du composé avec l'aniline présente d'une manière évidente (fig. 2) une décomposition en deux échelons correspondant à la perte de la première molécule et ensuite de la seconde molécule d'aniline. On peut donc supposer que la réaction de formation, ainsi que le procès de décom-

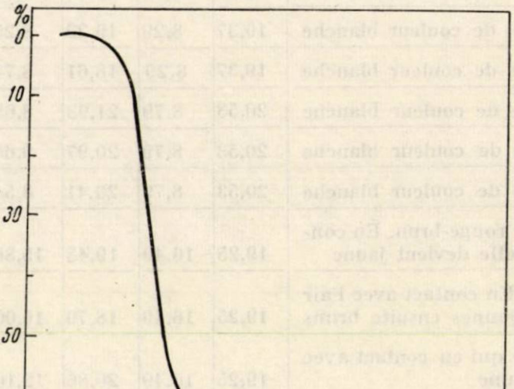


Fig. 1

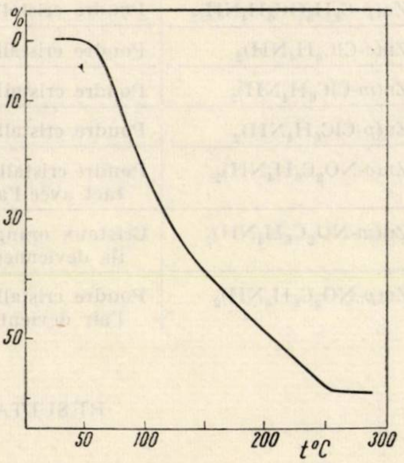
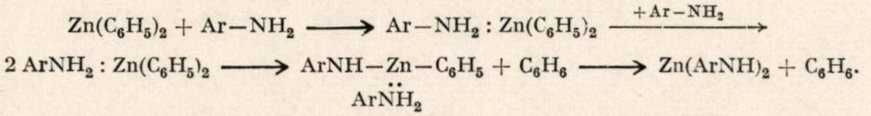


Fig. 2

position ont lieu par paliers, dont certains pourraient engendrer aussi la formation de combinaisons de coordination :



$$Zn(C_6H_5)_2 + Ar-NH_2 \longrightarrow Ar-NH_2 : Zn(C_6H_5)_2 \xrightarrow{+Ar-NH_2}$$

$$2\,ArNH_2 : Zn(C_6H_5)_2 \longrightarrow ArNH-\underset{ArNH_2}{\underset{:}{Zn}}-C_6H_5 + C_6H_6 \longrightarrow Zn(ArNH)_2 + C_6H_6.$$

Les paliers de formation du complexe peuvent être pris en considération[4-10] vu la tendance prononcée des dérivés diaryle-zinc de former des complexes du type donneur-accepteur. Evidemment que l'énergie des orbitaux *d* du zinc, ainsi que leur interaction avec les orbitaux moléculaires du liant sont en fonction de la nature des groupes liés à l'atome de zinc. Le groupe phényle par la force attractive exercée sur les électrons provoque l'abaissement de l'énergie électronique des orbitaux vacants du zinc, favorable à la formation des combinaisons du type Lewis.

Le palier de formation des complexes liés par coordination est confirmé aussi par le fait que la réaction globale n'a pas lieu très vite, comme une réaction d'acidolyse, mais commence après un temps durant depuis quelques minutes jusqu'à une heure. A l'appui de cette hypothèse corrobore aussi le fait que les réactions avec les amines substituées en position *ortho* (*o*-toluidine, *o*-anisidine, etc.), où l'empêchement stérique peut avoir un rôle important, ont une période d'initiation de la réaction plus longue.

Par voie de conséquence, la réaction entre le diphényle-zinc et l'*o*-phénylène-diamine conduit à la formation d'un composé du type $C_6H_3(NH)_2Zn$. Le degré de pureté de ce composé est moindre. La quantité de zinc obtenue par l'analyse est de 2 – 6 % plus petite que celle calculée. La teneur en azote est proche de celle calculée théoriquement. Le produit obtenu dans la réaction diphényle-zinc avec *p*-phénylène-diamine se décompose très vite et n'a pas pu être séparé et étudié dans des conditions satisfaisantes. Il paraît être du type $H_2NC_6H_3NHZnC_6H_5$.

Les déterminations thermogravimétriques ont été effectuées par le chercheur principal Marcel Bostan, que nous remercions vivement.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 511 – 515 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 517–522 (1967)

LE TITRAGE CONDUCTOMÉTRIQUE À RÉSISTANCE INDICATRICE. I

LE TITRAGE CONDUCTOMÉTRIQUE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE EN SOLUTIONS CONCENTRÉES DE CHLORURE DE SODIUM

CANDIN LITEANU et ELENA HOPÂRTEAN

Chaire de Chimie Analytique, Université « Babeş-Bolyai », Cluj, str. Arány János, 11

Reçu le 1 novembre 1966

L'ouvrage comprend les résultats des titrages conductométriques de l'acide chlorhydrique 0,1 M en milieu de chlorure de sodium 5 M avec l'hydroxyde de sodium 0,1 M, effectués en présence d'une membrane cationitique interposée entre les deux électrodes de la cellule de conductivité. Par rapport au titrage conductométrique des (HCl 0,1 M + NaCl 5 M) + NaOH 0,1 M effectué sans membrane, où le point d'équivalence est très difficile à saisir, celui-ci est facilement visible pendant le titrage conductométrique effectué en présence d'une membrane. La membrane ionitique a le rôle d'indicateur par la variation de sa résistance lors du titrage. Son emploi élargit de beaucoup le domaine d'application du titrage conductométrique.

Le titrage conductométrique repose sur la mesure de la variation de la conductivité électrique de la solution par rapport à d'adjonction du réactif. On détermine le point d'équivalence en représentant graphiquement la courbe de titrage en coordonnées $\Lambda - V$, celui-ci étant situé à l'intersection des deux droites, de celle du devant et de celle du derrière de l'équivalence. On sait que le titrage conductométrique, sur un fond très conductible, est très difficile, sinon impossible à effectuer. En d'autres termes, dans un milieu très conductible, les variations de la conductivité électrique pour les adjonctions du réactif sont très faibles et l'ouverture de l'angle des droites étant grande, la précision quant à la détermination du point d'équivalence est faible.

Pour résoudre ce problème on a proposé[1] une cellule de conductivité d'une construction spéciale (longueur de 1 m, diamètre de 1 mm) ayant une grande constante (2000 cm^{-1}), à électrodes en platine poli et à la résistance de 10 000 Ω. Même dans ces conditions l'angle des deux droites est très grand.

---

[1] H. L. Kies et S. H. Tan, *Z. analyt. Chem.*, **186**, 201 (1962).

Dans le présent ouvrage, on expose les résultats d'une nouvelle méthode de titrage conductométrique de l'acide chlorhydrique en solution à haute conductivité électrique (solution 5 M de chlorure de sodium). Cette nouvelle méthode repose sur la variation de la résistance, respectivement de la conductivité électrique d'une membrane ionitique interposée entre les deux électrodes de la cellule de conductivité.

Le dispositif expérimental employé est le montage de conductivité en pont d'après Kohlrausch. Le courant électrique — fréquence 50 Hz — pris du réseau est stabilisé et transformé à 3 V. Comme instrument de zéro on emploie un millivoltmètre — après le redressenent du courant alternatif. La structure de la cellule de conductivité est montrée sur la figure 1. C'est un récipient en U, composé de deux pièces, muni d'un système d'anneaux en plexiglas pour fixer la membrane au milieu. L'étanchéité est réalisée au moyen de deux anneaux en caoutchouc.

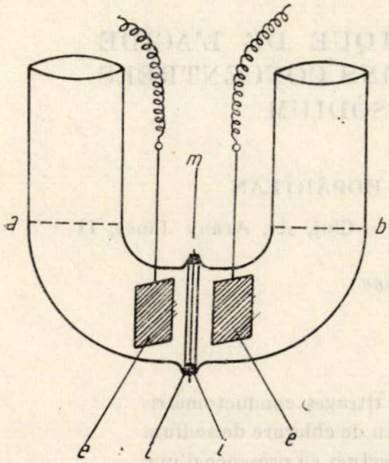


Fig. 1. — La cellule de conductivité.

Préparation de la membrane. La membrane cationitique a été confectionnée en polychlorure de vinyle (Turda), cationite sulfonique (Alassion CS de forme R—H) et plastifiant (phtalate de dibutyle) comme il suit [2] : l'ionite finement tamisé (passé par le tamis à 4900 mailles/cm^2) est mélangé, en proportion de 1 : 2, au polychlorure de vinyle. On y ajoute le plastifiant goutte à goutte, en mélangeant continuellement jusqu'à l'obtention d'une pâte à fluidité adéquate. La pâte obtenue est étendue uniformément sur une plaque en verre et chauffée en étuve graduellement, jusqu'à 140°. Elle est maintenue à cette température pendant 3 minutes, puis retirée de l'étuve, en dégageant avec attention la membrane prête à être employée. Les membranes ainsi obtenues ont une bonne résistance mécanique et une épaisseur entre 0,1—0,2 mm.

MODE OPÉRATOIRE ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

Afin de démontrer l'efficacité de l'utilisation de la membrane dans le titrage conductométrique de l'acide chlorhydrique en milieu très conductible, on a effectué un nombre de titrages conductométriques avec et sans membrane.

Sur la figure 2 on présente les courbes des titrages conductométriques de l'acide chlorhydrique 0,1 M avec l'hydroxyde de sodium 0,1 M en milieu de plus en plus conductible. Sur l'ordonnée figurent les valeurs $\frac{1000-a}{a}$ corrigées $\left(\text{multipliées par } \frac{V+v}{V}\right)$.

La courbe *a* représente le titrage conductométrique de l'acide chlorhydrique 0,1 M ($R_{\text{fond}} = 79{,}2\ \Omega$) avec l'hydroxyde de sodium 0,1 M; c'est du type classique des courbes conductométriques de neutralisation.

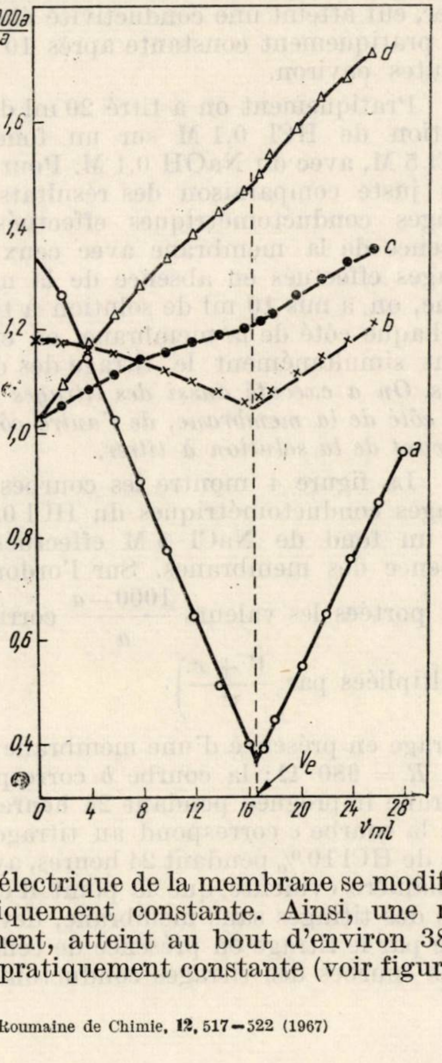
---

[2] R. Bucur, «Communication personnelle», 1965.

Quant à la courbe *b*, représentant le titrage conductométrique de l'acide chlorhydrique 0,1 M sur un fond de chlorure de sodium 1 M ($R_{\text{fond}} = 17{,}1\ \Omega$) avec l'hydroxyde de sodium 0,1 M, on voit que l'angle des deux droites devient obtus.

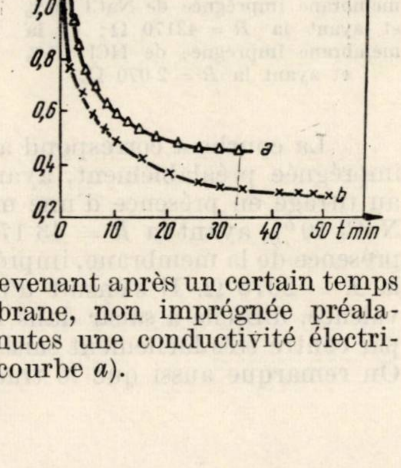
Les courbes *c* et *d* sont les courbes de titrage conductométrique de l'acide chlorhydrique 0,1 M en milieu de chlorure de sodium 3 M ($R_{\text{fond}} = 9{,}8\ \Omega$), respectivement 5 M ($R_{\text{fond}} = 8{,}2\ \Omega$) avec l'hydroxyde de sodium 0,1 M. Il est aisé d'observer que l'angle des deux droites devient de plus en plus obtus, à mesure que la conductivité du fond de la solution à titrer s'accroît, de sorte qu'en titrant de l'acide chlorhydrique 0,1 M, en milieu de chlorure de sodium 5 M, la détermination du point d'équivalence devient très difficile à effectuer.

Avant d'entamer la discussion portant sur les titrages conductométriques à membrane il faut mentionner qu'en contact avec la solution à titrer (HCl 0,1 M + NaCl 5 M) la résistance, respectivement la conductivité électrique de la membrane se modifie, devenant après un certain temps pratiquement constante. Ainsi, une membrane, non imprégnée préalablement, atteint au bout d'environ 38 minutes une conductivité électrique pratiquement constante (voir figure 3, courbe *a*).



← Fig. 2. — Les courbes de titrage conductométrique du HCl 0,1 M avec du NaOH du 0,1 M.

Fig. 3. — La variation avec le temps de la conductivité électrique de la membrane.



Pendant ce temps, la résistance électrique de la membrane augmente de 933 Ω à 2486 Ω. Dans le cas de la membrane préalablement imprégnée de HCl 10 %, pendant 24 heures (fig. 3, courbe *b*), la conductivité électrique apparaît pratiquement constante après 55 minutes environ, après quoi, la résistance électrique de la membrane augmente de 926 Ω à 3641 Ω. La conductivité électrique d'une membrane imprégnée de NaCl 10 % pendant 24 heures (fig. 3, courbe *c*) devient pratiquement constante au bout d'environ 9 minutes. La résistance électrique de la membrane s'est accrue pendant ce temps de 1022 Ω à 1358 Ω.

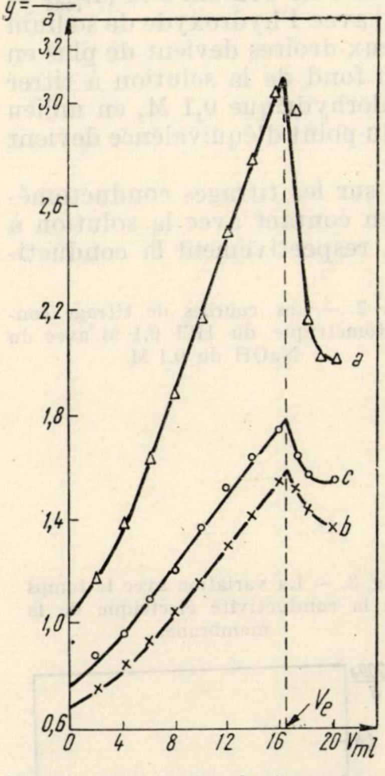


Fig. 4. — Les courbes de titrage conductométrique du HCl 0,1 M + NaCl 5 M avec du NaOH 0,1 M en présence de la membrane : *a*) la membrane non imprégnée ayant $R = 980\ \Omega$; *b*) la membrane imprégnée de NaCl 10 % et ayant la $R = 43170\ \Omega$; *c*) la membrane imprégnée de HCl 10 % et ayant la $R = 2\,070\ \Omega$.

Les titrages conductométriques ont été effectués seulement après que la membrane, mise en contact avec la solution à titrer, eût atteint une conductivité électrique pratiquement constante après 10–60 minutes environ.

Pratiquement on a titré 20 ml d'une solution de HCl 0,1 M sur un fond de NaCl 5 M, avec du NaOH 0,1 M. Pour une plus juste comparaison des résultats des titrages conductométriques effectués en présence de la membrane avec ceux des titrages effectués en absence de la membrane, on a mis 10 ml de solution à titrer de chaque côté de la membrane, en effectuant simultanément le titrage des deux côtés. *On a exécuté aussi des titrages d'un seul côté de la membrane, de l'autre côté se trouvant de la solution à titrer.*

La figure 4 montre les courbes des titrages conductométriques du HCl 0,1 M sur un fond de NaCl 5 M effectués en présence des membranes. Sur l'ordonnée sont portées les valeurs $\frac{1000-a}{a}$ corrigées $\left(\text{multipliées par } \frac{V+v}{V}\right)$.

La courbe *a* correspond au titrage en présence d'une membrane non imprégnée préalablement, ayant la $R = 980\ \Omega$; la courbe *b* correspond au titrage en présence d'une membrane imprégnée pendant 24 heures de NaCl 10 %, ayant la $R = 43\,170\ \Omega$; la courbe *c* correspond au titrage en présence de la membrane, imprégnée de HCl 10 % pendant 24 heures, ayant la $R = 2070\ \Omega$. Il s'ensuit d'une manière évidente que le point d'équivalence, difficile à saisir dans le cas des titrages sans membrane, devient par contre très facilement saisissable par le titrage en présence de celle-ci. On remarque aussi que le tracé des courbes des titrages conductométriques, en présence de la membrane, est très différent de celui de la courbe de titrage conductométrique de neutralisation classique (en absence de la membrane).

Afin de caractériser le saut de conductivité au point d'équivalence, on utilise le critère proposé par nous dans un ouvrage antérieur,[3] c'est-à-dire la différence $|A_1 - A'_1|$, où A_1 représente le coefficient angulaire de la droite du devant du point d'équivalence et A'_1 celui de la droite du derrière du point d'équivalence. Les coefficients angulaires sont calculés suivant la méthode des moindres carrés, à l'aide de la formule connue :

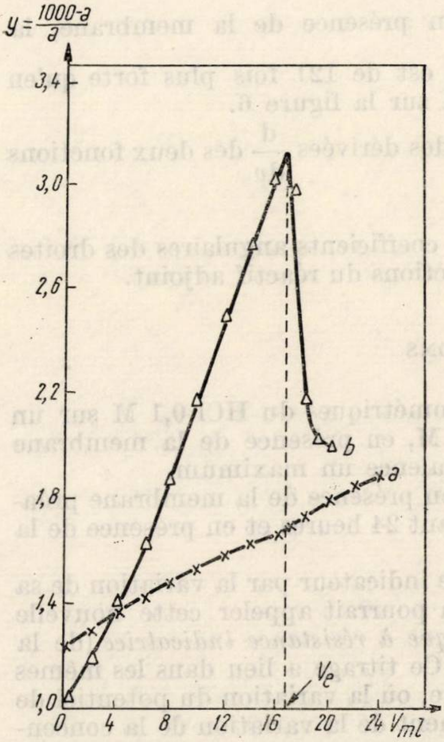


Fig. 5. — Les courbes de titrage conductométrique du HCl 0,1 M + NaOH 0,1 M en absence de la membrane (*a*) et en présence de la membrane (*b*).

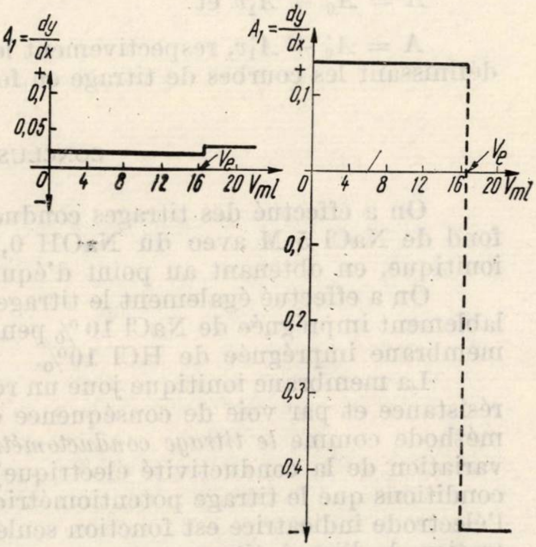


Fig. 6. — Les dérivées par rapport au volume de réactif des fonctions $y = A_0 + A_1 v$, respectivement $y = A'_0 + A'_1 v$ pour les courbes de la figure 5.

$$A_1 = \frac{n \sum x\mathrm{y} - \sum x \cdot \sum \mathrm{y}}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}, \text{ où :}$$

n = le nombre des points considérés ;

$x = \mathrm{v}$ (ml) ;

$\mathrm{y} = \Lambda\,(\Omega^{-1})$.

---

[3] C. Liteanu et E. Hopârtean, *Studia Univ. « Babeş-Bolyai »*, *Chem.*, **11**, 135 (1966).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 517–522 (1967)

Sur la figure 5 on présente les courbes de titrages sans et avec membrane, à partir desquelles ont été calculés les coefficients angulaires.

Pour le titrage sans membrane $A_1 = 0{,}0225$, $A'_1 = 0{,}0276$ et $|A_1 - A'_1| = 0{,}0051$. Pour le titrage en présence de la membrane $A_1 = 0{,}1476$, $A'_1 = -0{,}4795$ et $|A_1 - A'_1| = 0{,}627$. Le rapport $\gamma = \dfrac{|A_1 - A'_1|_{\mathrm{I}}}{|A_1 - A'_1|_{\mathrm{II}}} = \dfrac{0{,}627}{0{,}0051} = 121$, ce qui indique qu'en présence de la membrane, la variation de la conductivité électrique est de 121 fois plus forte qu'en son absence, fait mis en évidence aussi sur la figure 6.

La figure 6 présente le graphique des dérivées $\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}v}$ des deux fonctions

$\Lambda = A_0 + A_1 v$ et

$\Lambda = A'_0 + A'_1 v$, respectivement les coefficients angulaires des droites définissant les courbes de titrage en fonctions du réactif adjoint.

CONCLUSIONS

On a effectué des titrages conductométriques du HCl 0,1 M sur un fond de NaCl 5 M avec du NaOH 0,1 M, en présence de la membrane ionitique, en obtenant au point d'équivalence un maximum.

On a effectué également le titrage en présence de la membrane préalablement imprégnée de NaCl 10 % pendant 24 heures et en présence de la membrane imprégnée de HCl 10%.

La membrane ionitique joue un rôle indicateur par la variation de sa résistance et par voie de conséquence on pourrait appeler cette nouvelle méthode comme *le titrage conductométrique à résistance indicatrice* (de la variation de la conductivité électrique). Ce titrage a lieu dans les mêmes conditions que le titrage potentiométrique, où la variation du potentiel de l'électrode indicatrice est fonction seulement de la variation de la concentration de l'ion à titrer.

En utilisant la membrane ionitique comme résistance indicatrice, le domaine de l'emploi du titrage conductométrique peut être de beaucoup élargi.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 523–527 (1967)

POLYTITANOCENE. I

METHACRYLTITANOCENE

RADU RALEA, CEZAR UNGURENAŞU und ILEANA MAXIM

aus dem Institut für Makromolekulare Chemie „P. Poni" der Akademie, Zweigstelle Jassy
Aleea Grigore Ghica Vodă, 41A

Eingegangen am 30.November 1966

Bis-cyclopentadienyl-titan(IV)-dichlorid reagiert mit Natriummethacrylat und bildet Bis-cyclopentadienyl-methacryl-titan (IV)-chlorid und Bis-cyclopentadienyl-dimethacryl-titan(IV). Diese Monomere können polymerisieren und führen auch zu Copolymeren.

In den Arbeiten über Titanocen, werden wenige polymere Verbindungen mit anorganischen und organischen Brücken in der Hauptkette beschrieben.

Korshak[1] stellte ein Polymer mit Titanocen in der Seitenkette durch Polymerisation des Monoallyltitanocens her.

Mittels Polykondensation des Titanocens mit Natriumsalzen einer Reihe von zwei basischen Säuren stellte Schramm[2] Polymere mit Titanocen in der Hauptkette dar.

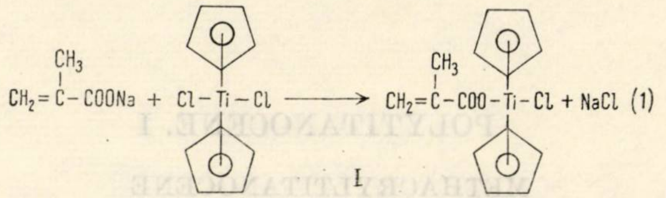
Uns gelang es, zwei neue polymerisationsfähige Monomere des Titanocens darzustellen. Wir fanden, daß Natriummethacrylat in Aceton suspendiert sehr leicht bei Raumtemperatur mit einer Lösung von Titanocen in Aceton reagiert. Es bilden sich, je nach dem stöchiometrischen Verhältnis entweder Bis-cyclopentadienyl-methacryl-titan(IV)-chlorid oder Bis-cyclopentadienyl-titan(IV)-dimethacrylat.

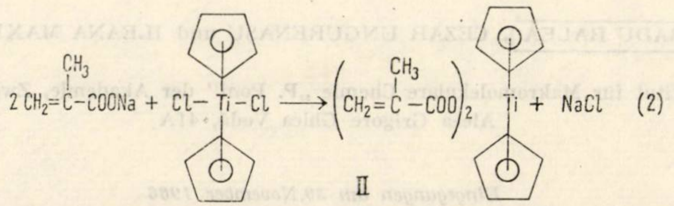
Die Reaktion wird in Anwesenheit von Hydrochinonspuren ausgeführt. Diese sind notwendig um eine eventuelle Polymerisation während der Synthese oder beim Entfernen des Lösungsmittels zu verhüten. Die Reaktion wird durch folgende Gleichungen beschrieben:

---

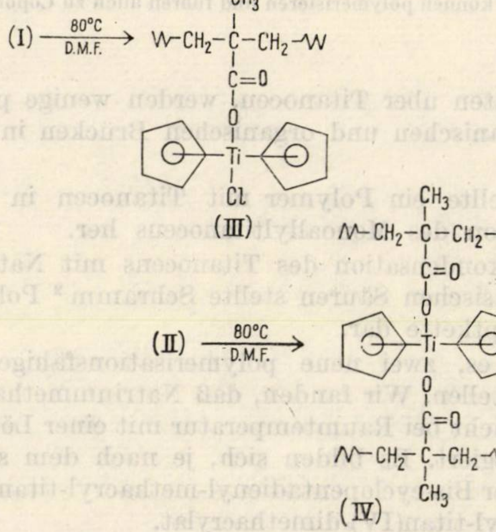
[1] V. V. Korshak, A. M. Sladkov und A. S. Girshevich, *Vysokomol. Soedineniya*, **1963**, 1284.

[2] C. Schramm, *Chem. Abstr.*, **63**, 4415 (1965).





Bis-cyclopentadienyl-methacryl-titan(IV)-chlorid (I) ist löslich in Aceton, DMF, Pyridin, und teilweise löslich in Methylmethacrylat. Bis-cyclopentadienyl-dimethacryl-titan(IV) (II), ist in denselben Lösungsmitteln löslich, und unterscheidet sich von (I) durch größere Löslichkeit in Methylmethacrylat. Beide Monomeren polymerisieren nach folgenden Gleichungen:



Das Polymere (III), das bei Polymerisation von (I) entsteht, ist löslich in Dioxan, DMF, Aceton, und bildet Filme.

Das Polymere (IV) ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln wegen seiner Raumstruktur. Wenn man (I) und (II) in Methylmethacrylat löst, so erhält man durch Copolymerisation Polymere, die die mechanischen Eigenschaften des Plexiglases besitzen. Die Mischpolymerisation dieser Monomere in DMF führt zu Polymeren, mit schlechteren mechanischen Eigenschaften. Das Monomere (II) kann seiner Struktur wegen als Vernetzungsmittel, ähnlich dem Divinylbenzol bei der Polymerisation der Vinylmonomeren dienen.

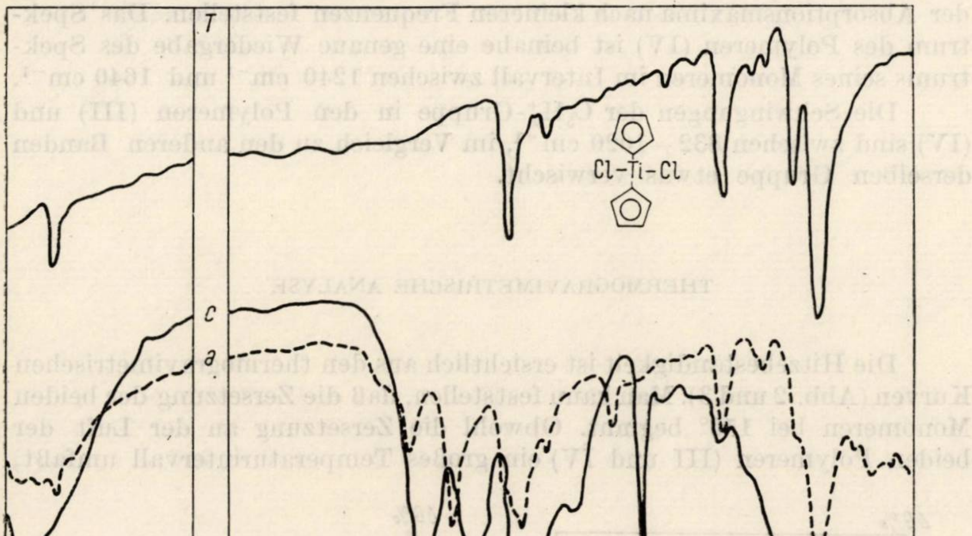


Abb. 1. — Die IR-Spektren der Verbindungen (I)—(IV): *a*, Bis-cyclopentadienyl-metacryl-titan(IV)-chlorid; *b*, Bis-cyclopentadienyl-titan(IV)-dimethacrylat; *c*, das Polymere (III); *d*, das Polymere (IV).

IR-Spektren

Die IR-Spektren von (I) und (II) zeigen das Vorhandensein der für die Cyclopentadienyl-Gruppe charakterischen Schwingungen u.zw.: 832 cm^{-1}, 835 cm^{-1}, 1020–1030 cm^{-1} und 1372–1380 cm^{-1} (Abb.1).

Die Analyse der Spektren von (I)—(IV) zeigt durch Anwesenheit der Frequenzen : 1245 cm^{-1}, 1640 cm^{-1} und 1645 cm^{-1} die Existenz der —O—CO—R-Gruppen an.

Im Spektrum von (III) kann man eine bedeutende Verschiebung der Absorptionsmaxima nach kleineren Frequenzen feststellen. Das Spektrum des Polymeren (IV) ist beinahe eine genaue Wiedergabe des Spektrums seines Monomeren im Intervall zwischen 1240 cm^{-1} und 1640 cm^{-1}.

Die Schwingungen der $C_5H_5^+$-Gruppe in den Polymeren (III) und (IV) sind zwischen 832—1020 cm^{-1}, im Vergleich zu den anderen Banden derselben Gruppe etwas verwischt.

THERMOGRAVIMETRISCHE ANALYSE

Die Hitzebeständigkeit ist ersichtlich aus den thermogravimetrischen Kurven (Abb. 2 und 3). Man kann feststellen, daß die Zersetzung der beiden Monomeren bei 150° beginnt. Obwohl die Zersetzung an der Luft der beiden Polymeren (III und IV) ein großes Temperaturintervall umfaßt, sind sie nur bis 220° stabil. Der Unterschied zwischen dem Polymeren mit Titanocen in der Seitenkette (III) und demjenigen mit Titanocen in der Hauptkette besteht lediglich in den verschiedenen Zersetzungsgeschwindigkeiten.

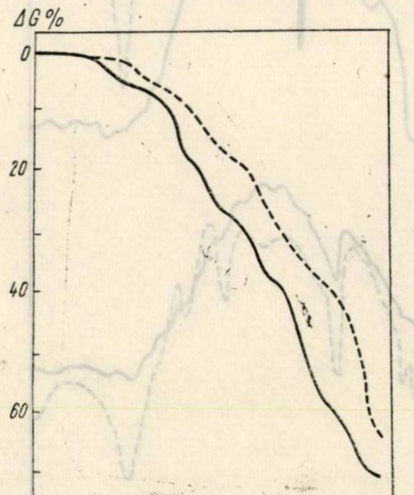


Abb. 2. — Die TG-Kurven der Verbindungen (I)(———) und (III)(— — —).

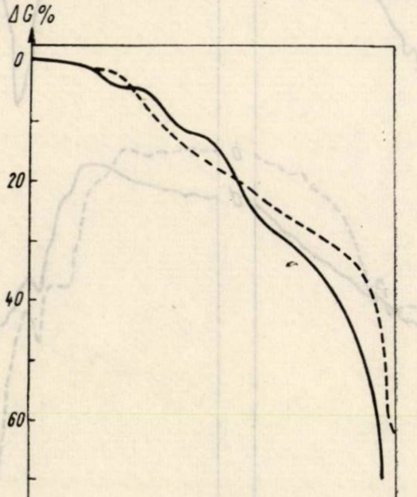


Abb. 3. — Die TG-Kurven der Verbindungen (II) (———) und (IV) (— — —).

EXPERIMENTELLES

Titanocen wurde nach Wilkinson [3] hergestellt.

1. *Bis-cyclopentadienyl-methacryl-titan(IV)-chlorid* (*I*)

Man stellt eine Suspension aus 1 g pulverförmigem Natriummethacrylat in 70 ml Aceton her, der man 0,01 g HQ beifügt. Zu dieser Suspension fügt man unter ständigem Rühren langsam eine Lösung von 2,5 g Titanocen in 80 ml Aceton. Man rührt anschließend 3 Std. bei 25—30° worauf das gebildete NaCl abfiltriet wird. Nach Verdampfen des Filtrates im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 30° erhält man eine orangefarbene Substanz.

Analyse ($C_{14}H_{15}O_2TiCl$) : *ber.* : C 56,37 ; H 4,69 ; Ti 17,78 ; Cl 11,74 %
gef. : C 55,82 ; H 3,98 ; Ti 17,25 ; Cl 11,60 %

2. *Bis-cyclopentadienyl-dimethacryl-titan(IV)*

Zu einer Suspension aus 1,6 g Natriummethacrylat in 70 ml Aceton, fügt man unter Rühren bei 25—30° eine Lösung aus 1 g Titanocen in 100 ml Aceton. Man rührt weitere 5 Std., filtriert die gebildeten NaCl-Kristalle und erhält nach Verdampfen in Vakuum eine gelbe Substanz.

Analyse $C_{18}H_{20}O_4Ti$: *ber.* : C 62,06 ; H 5,74 ; Ti 13,85 %
gef. : C 61,53 ; H 5,10 ; Ti 13,47 %

3. *Polymer III*

1 g (I) in 50 ml DMF wird 4 Std. bei 80° in Stickstoffatmosphäre am Rückflußkühler gekocht (0,3 % Benzoylperoxyd als Initiator). Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum, wird das Polymere im Soxhlet in Wasser ausgezogen und anschließend getrocknet.

Analyse : *ber.* : C : Ti = 3,11
gef. : C : Ti = 2,78

4. *Polymer IV*

1 g (II) und 0,005 g Benzoylperoxid wird in 50 ml DMF 8 Std. unter Stickstoff bei 80° unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird filtriert, man extrahiert ihn im Soxhlet in DMF und trocknet im Vakuum.

Analyse : *ber.* : C : Ti = 4,4
gef. : C : Ti = 4,1

---

[3] G. Wilkinson, I. M. Birmingham und F. A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76** 4281 (1954).

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 529 – 534 (1967)

ACTIVATION DE QUELQUES COMPOSÉS ALUMINEUX APPARTENANT AU SYSTÈME $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$

I. TEOREANU et M. GEORGESCU

Institut Polytechnique « Gheorghe Gheorghiu-Dej », Bucarest, str. Polizu nº 1

Reçu le 11 janvier 1967

On a constaté une bonne activation des laitiers examinés, par le clinker du ciment portland ; le remplacement partiel du clinker par du chlorure de calcium a conduit dans le cas des laitiers à base de géhlénite et anorthite, à de meilleurs résultats. Il paraît que le comportement des laitiers étudiés est déterminé par le rôle de l'ion d'aluminium dans leur structure.

I. INTRODUCTION

Il est bien connu que les laitiers de haut fourneau sont des liants ayant des propriétés hydrauliques latentes et que, par conséquent, leur processus de durcissement doit être activé. Depuis longtemps on utilise dans ce but la chaux, le clinker de ciment portland (donneur de chaux), le gypse. Récemment on a cherché d'autres moyens quant à l'activation des laitiers, en employant par exemple, le chlorure de calcium, seul[1,2] ou avec du clinker de ciment portland,[1–4] le silicate de sodium seul,[5–6] ou en association avec le fluorsilicate de sodium.[6]

Les résultats des travaux expérimentaux ont démontré que l'effet de l'utilisation des activateurs dépend de la nature des phases vitreuses ou cristallines présentes dans les laitiers, celles-ci étant activées de manières différentes. Afin d'élucider le mécanisme d'action des différents activateurs, il est intéressant d'étudier le comportement de quelques composés minéralogiques des laitiers examinés de ce point de vue.

La composition des laitiers de haut fourneau est très complexe. Toutefois en tenant compte de leur composition exprimée en oxydes de base, ils peuvent être englobés — afin de faciliter leur étude — dans le système quaternaire $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$.

---

[1] I. Teoreanu et M. Georgescu, *Rev. Mat. Constr.* **(1966)**, 202.

[2] I. Teoreanu et M. Georgescu, «Travail communiqué au XXXVIᵉ Congrès de Chimie industrielle, Bruxelles, Belgique (sept. 1966) ».

[3] H. Manche, *Rev. Mat. Constr.* **(1960)**, 277.

[4] G. Balasz, *Epitöanyag*, **16**, 414 (1964).

[5] V. V. Konstantinov et G. I. Pujanov, *Stroit. Mat.*, **6** (*8*), 33 (1960).

[6] P. Baltă, A. Puri et I. Teoreanu, Ouvrage à paraître.

Les auteurs se proposent à étudier l'activation du processus de durcissement des laitiers de quelques composés alumineux tels le géhlénite, l'anorthite, le spinelle magnésien, qui appartiennent au système cité.

II. TRAVAUX EXPÉRIMENTAUX

On a réalisé la synthèse des laitiers à base de géhlénite (C_2AS) et d'anorthite (CAS_2) dans un four Tamman, à 1600—1650° et leur granulation par refroidissement dans un courant d'eau.

Le spinelle magnésien a été fondu à l'aide d'une flamme oxyacétylénique (son point de fusion est à 2135°), la granulation étant réalisée de la même manière.

On a vérifié la nature des phases vitreuses des laitiers obtenus par analyse thermique différentielle. Dû au traitement thermique, les laitiers sont dévitrifiés ; l'effet thermique correspondant à ce processus apparaît sur les courbes A D T, aux températures caractéristiques pour chaque phase vitreuse existant dans le laitier. Pour les phases vitreuses de l'anorthite et du géhlénite on a obtenu des températures de recristallisation correspondantes à celles indiquées par d'autres auteurs.[7] Quant au laitier à base de spinelle magnésien, les analyses thermiques différentielles effectuées jusqu'à 1200° n'ont mis en évidence aucun effet thermique ; dans ce cas, la dévitrification de la phase vitreuse a lieu à une température supérieure à 1200°.

En vue d'étudier l'influence des activateurs sur le processus de durcissement des laitiers synthétisés, on a ajouté 2 % de chlorure de calcium ; 30 % de clinker ; 15 % de clinker et 2 % de chlorure de calcium, ainsi que 15 % de clinker et 5 % de gypse (par rapport au poids du mélange laitier-activateur).

On a déterminé les résistances mécaniques et la solubilité des laitiers.

Pour la détermination des résistances mécaniques, on a broyé les laitiers jusqu'à une finesse correspondant à un refus de 5—7 % sur le tamis à mailles de 0,09 mm. On a confectionné des microéchantillons (des cubes ayant le côté de 1,41 cm et des prismes de $1 \times 1 \times 3$ cm) d'un mortier 1 : 3, comprenant 11 % d'eau. Les microéchantillons ont été conservés dans une atmosphère saturée d'humidité, pendant 7 et 28 jours.

Les valeurs des résistances mécaniques ont été utilisées pour calculer la valeur hydraulique *(W)* en employant l'expression[8] :

$$W = R_{c_7} + R_{c_{28}} + 10R_{t_7} + 10R_{t_{28}}$$

où R_{c_7}, $R_{c_{28}}$ = les résistances à la compression après 7, respectivement 28 jours de conservation ;

R_{t_7}, $R_{t_{28}}$ = les résistances à la traction après 7, respectivement 28 jours de conservation.

Compte tenu du fait que le processus de durcissement des liants commence par leur dissolution dans l'eau de mélange,[9-11] cette première étape étant quelquefois déterminante de vitesse pour tout le processus, on a considéré que, si on effectue des déterminations concernant la solubilité des laitiers, on obtiendra, d'une manière indirecte, des informations supplémentaires quant à leur processus d'activation.

---

[7] S. Solacolu et P. Baltă, Ouvrage à paraître.

[8] S. Solacolu et D. Totoescu, *Bul. Ştiinţ. Acad. R.P.R. Secţ. Şt. Tehn. Chim.*, **5**, 99 (1953).

[9] H. Le Chatelier, « Les mortiers hydrauliques » Paris, 1904 (Cité dans W. Eitel, « Fisitcheskaia khimia silicatov », Inostrannaia literatura, Moscou (1962)).

[10] E. E. Segalova et P. A. Rebinder, *Stroit. Mat.*, **6** (7), 21 (1960).

[11] I. Teoreanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 329 (1965).

A cette fin on a employé la méthode qui permet de déterminer la variation, dans le temps, de la conductivité de la suspension de liant dans l'eau, à l'aide d'une installation dont le schéma et le principe de fonctionnement ont été présentés dans le travail.[12] Le liant utilisé passait entièrement au tamis à mailles de 0,06 mm ; on a employé pour les déterminations des suspensions de 0,5 g mélange liant (laitier ou laitier et activateur) dans 50 g d'eau bidistillée.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats des déterminations de la résistance mécanique sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1

Mode d'activation	Type du laitier	Résistances mécaniques à la compression 7 jours	28 jours	à la traction 7 jours	28 jours	Valeur hydraulique
Sans activateurs	C_2AS	0	0	0	0	0
	CAS_2	0	0	0	0	0
	MA	0	0	0	0	0
Avec 2 % de chlorure de calcium	C_2AS	0	8,3	0	0	8,3
	CAS_2	0	9,96	0	0,72	17,2
	MA	0	0	0	0	0
Avec 30 % de clinker	C_2AS	9,96	29,88	2,6	3,09	96,7
	CAS_2	33,20	36,52	5,86	6,36	191,5
	MA	79,68	166,00	8,62	12,37	455,58
Avec 15 % de clinker et 2 % de chlorure de calcium	C_2AS	19,92	38,40	3,20	6,20	152,3
	CAS_2	63,08	66,40	4,73	10,26	280,3
	MA	41,50	46,48	4,60	6,18	195,78
Avec 15 % de clinker et 5 % de gypse	C_2AS	13,28	33,2	3,20	4,20	120,5
	CAS_2	36,52	39,82	5,46	8,52	214,1
	MA	29,88	34,86	3,82	5,16	154,51
—	Clinker	41,5	99,67	5,87	11,21	311,9

On remarque aussi que les laitiers examinés, non activés, ont des résistances mécaniques pratiquement nulles après un durcissement de 28 jours. On a obtenu le même résultat dans le cas de l'activation avec 2 % de chlorure de calcium. Les laitiers à base de géhlénite, même activé avec du clinker ou avec du clinker et du chlorure de calcium ou avec du clinker et du gypse, présentent de faibles résistances mécaniques, pratiquement les mêmes que celles obtenues avec des échantillons pour « essai à blanc » (des échantillons où le laitier a été substitué par du sable normal, broyé jusqu'à une finesse d'environ 6 % de refus sur le tamis à mailles de 0,09 mm).

---

[12] S. Solacolu, P. Baltă et C. Hoffman, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 481 (1966).

Les laitiers à base d'anorthite et de spinelle magnésien sont plus susceptibles à l'activation par les moyens employés (exception faite par l'utilisation comme activateur du chlorure de calcium seul) ; on obtient de bons résultats surtout lorsqu'on fait durcir ces laitiers par l'adjonction de 15 % de clinker et 2 % de chlorure de calcium, ou de 30 % de clinker (pour les laitiers à base de spinelle magnésien).

Vu l'importance de l'interaction physico-chimique entre l'eau et le laitier, pendant le durcissement de ce dernier, il est particulièrement intéressant de comparer les résultats des déterminations de résistance mécanique (tableau 1) avec ceux des déterminations de solubilité (fig. 1—6). Les recherches portant sur la solubilité dans l'eau des laitiers étudiés ont mis en évidence la faible valeur de cette solubilité. La solubilité réduite et, par conséquent, la faible vitesse d'hydratation des laitiers à base des composés alumineux étudiés doivent être mises en corrélation avec leur structure. Keil et Locher, se référant aux propriétés hydrauliques des laitiers, ont montré dans leur ouvrage[13] qu'il faut supposer que le facteur déterminant des propriétés de dissolution soit le mode d'incorporation de l'ion d'aluminium dans la structure des laitiers vitreux, à savoir si cet ion participe à la formation de cette structure ou à sa déformation. Dans les laitiers étudiés, il paraît que l'ion d'aluminium a un rôle de formateur, ce qui explique, probablement, la solubilité réduite de ces laitiers.

Dans les suspensions des laitiers synthétisés (sans activateurs) la concentration ionique diminue — si les conditions dans lesquelles on effectue les déterminations restent les mêmes — dans l'ordre suivant : $C_{\text{anorthite}} > C_{\text{géhlénite}} > C_{\text{spinelle}}$ (fig. 2) (C étant la concentration ionique).

Si on emploie des activateurs, on observe que l'ordre signalé ne se maintient pas toujours, ce qui témoigne de l'existence d'une activation différenciée des laitiers étudiés (fig. 1—5). En outre, cette observation renforce la conviction que la diminution de la résistance électrique des suspensions de laitiers à activateurs n'est pas seulement le résultat de la simple dissociation de ces dernières, mais en même temps une conséquence de l'interaction physico-chimique qui conduit à l'activation des laitiers. Ce processus doit être compris tant par la possibilité des activateurs d'augmenter la solubilité des laitiers et par conséquent la vitesse d'interaction entre le laitier et l'eau, que par la création de conditions favorables à quelques réactions d'addition des activateurs, accompagnées d'hydratation, du type :

$$F_v + n\,\mathrm{Ca(OH)_2} + \mathrm{y\,H_2O} \longrightarrow R_{f_v}\cdot m\,\mathrm{CaO\cdot p\,H_2O} + \text{solution};$$

$$F_v + n\,\mathrm{CaCl_2\cdot 6H_2O} + \mathrm{y\,H_2O} \longrightarrow R_{f_v}\cdot m\,\mathrm{CaCl_2\cdot p\,H_2O} + \text{solution};$$

$$F_v + n\,\mathrm{CaSO_4\cdot 2H_2O} + \mathrm{y\,H_2O} \longrightarrow R_{f_v}\cdot m\,\mathrm{CaSO_4\cdot p\,H_2O} + \text{solution};$$

où : F_v = composition de la formation vitreuse considérée ;

---

[13] F. Keil et F. W. Locher, *Zement-Kalk-Gips*, **47**, 245 (1958).

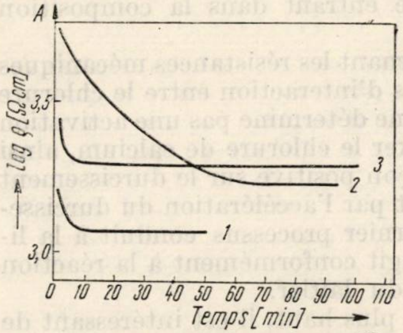


Fig. 1. — Variation de la résistivité électrique des suspensions de laitiers activées avec 2 % de chlorure de calcium, dans le temps : *1*, CAS_2 ; *2*, C_2AS ; *3*, MA.

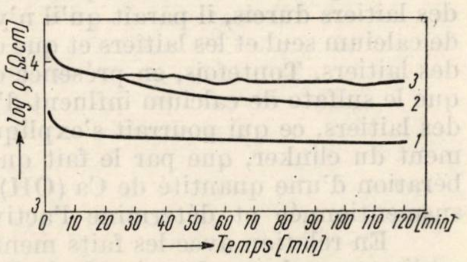


Fig. 2. — Variation de la résistivité électrique des suspensions de laitiers sans activateurs, dans le temps : *1*, CAS_2 ; *2*, C_2AS ; *3*, MA.

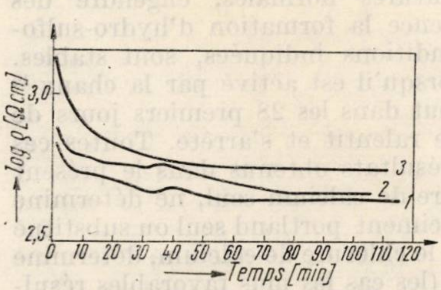


Fig. 3. — Variation de la résistivité électrique des suspensions de laitiers activées avec 15 % de clinker de ciment portland et 2 % de chlorure de calcium : *1*, CAS_2 ; *2*, C_2AS ; *3*, MA.

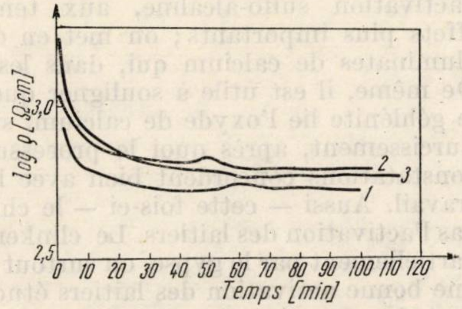


Fig. 4. — Variation de la résistivité électrique des suspensions de laitiers activées avec 30 % de clinker de ciment portland, dans le temps : *1*, CAS_2 ; *2*, C_2AS ; *3*, MA.

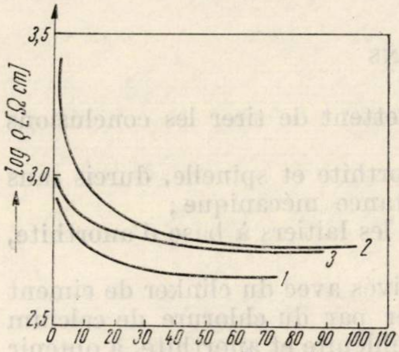


Fig. 5. — Variation de la résistivité électrique des suspensions de laitiers activées avec 15 % clinker de ciment portland et 5 % de gypse, dans le temps : *1*, CAS_2 ; *2*, C_2AS ; *3*, MA.

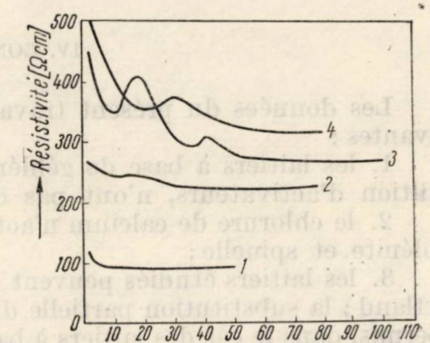


Fig. 6. — Variation de la résistivité électrique des suspensions d'activateurs utilisés, dans le temps :

1, $CaCl_2$; *2*, clinker de ciment portland et $CaCl_2$; *3*, clinker de ciment portland et gypse ; *4*, clinker de ciment portland.

R_{f_v} = radical de la formation vitreuse entrant dans la composition de la phase hydratée obtenue.

D'après les données disponibles concernant les résistances mécaniques des laitiers durcis, il paraît qu'il n'y ait pas d'interaction entre le chlorure de calcium seul et les laitiers et que celui-ci ne détermine pas une activation des laitiers. Toutefois, en présence du clinker le chlorure de calcium, ainsi que le sulfate de calcium influent d'une façon positive sur le durcissement des laitiers, ce qui pourrait s'expliquer tant par l'accélération du durcissement du clinker, que par le fait que ce dernier processus conduit à la libération d'une quantité de Ca $(OH)_2$, qui agit conformément à la réaction susmentionnée et détermine l'activation du laitier.

En relation avec les faits mentionnés plus haut, il est intéressant de souligner quelques données de la littérature[14, 15] portant sur l'activation des laitiers à base de géhlénite avec de la chaux ou du gypse, ainsi qu'avec de la chaux et du gypse. Aussi on a observé que le gypse seul, employé comme additif, ne conduit pas à une activation du laitier, tandis que l'activation sulfo-alcaline, aux températures normales, engendre des effets plus importants ; on met en évidence la formation d'hydro-sulfoaluminates de calcium qui, dans les conditions indiquées, sont stables. De même, il est utile à souligner que, lorsqu'il est activé par la chaux[15] le géhlénite lie l'oxyde de calcium, surtout dans les 28 premiers jours de durcissement, après quoi le processus se ralentit et s'arrête. Toutes ces constatations concordent bien avec les résultats obtenus dans le présent travail. Aussi — cette fois-ci — le chlorure de calcium seul, ne détermine pas l'activation des laitiers. Le clinker de ciment portland seul ou substitué partiellement par le gypse, ou surtout par le chlorure de calcium, détermine une bonne activation des laitiers étudiés (les cas les plus favorables résultent des données du tableau 1).

Afin d'élucider le processus du mécanisme d'activation, il faudra continuer particulièrement l'étude portant sur la nature des phases hydratées des laitiers durcis, avec ou sans activateurs.

IV. CONCLUSIONS

Les données du présent travail permettent de tirer les conclusions suivantes :

1. les laitiers à base de géhlénite, anorthite et spinelle, durcis sans addition d'activateurs, n'ont pas de résistance mécanique ;
2. le chlorure de calcium n'active pas les laitiers à base d'anorthite, géhlénite et spinelle ;
3. les laitiers étudiés peuvent être activés avec du clinker de ciment portland ; la substitution partielle du clinker par du chlorure de calcium a permis, dans le cas des laitiers à base de géhlénite et anorthite, à obtenir de meilleurs résultats ;
4. il paraît que le comportement des laitiers étudiés est déterminé par le rôle de l'ion d'aluminium dans leur structure.

---

[14] P. P. Budnicov, V. S. Gorshcov et T. A. Hmelevskaia, *Stroit. Mat.*, **6** (*5*), 29 (1960)

[15] Iu. M. Butt, O. M. Astreeva et Z. S. Krasnoslobodskaia, *Tsement*, **26** (*3*), 8 (1960)·

Revue Roumaine de Chimie, 12, 535 – 539 (1967)

PEPTIDES. I

PEPTIDE SYNTHESES OF GLUTAMIC ACID

F. A. CUIBAN, V. BADEA and G. V. PESCARU

Institute of Chemical-Pharmaceutical Research, 112, Şos. Vitan — Bucharest

Received December 1, 1966

α-Peptides of glutamic acid were synthesized with N.N'-dicyclohexylcarbodiimide. The carboxyl group was protected by esterification and the amino function by the carbobenzyloxygroup. No racemisation occurs during the synthesis.

The synthesis of peptides has opened new posibilities of study in the protein field, being a valuable help in the research of functional groups and their rôle in the living substance. [1] The presence of full sequences of peptides of glutamic acid in *B. anthracis*, and *B. subtilis*, in folic acid, in *gastrine* and many natural glutamide peptides already isolated, stimulated many studies of conformation, depending on the α or γ-peptide bonds and on the presence of enantiomers, which were correlated with their biological properties. The success of these studies depends on the synthesis of certain pure substances with definite structure.

The use of anhydrides [2-6] and azides [7] of glutamic acid, as activated groups, leads to a mixture of α and γ-isomers, which are difficultly separated by fractionation with alkalis or by counter-current distribution. By using Leuchs anhydrides, [8] the mixtures of polymers obtained are difficultly separated. Homeomere peptides of the glutamic acid were obtained and their structure was verified by using only activated esters and mixed anhydrides. [9]

We have tried to study the preparation of these peptides by a simple way, using N. N'-dicyclohexylcarbodiimide (D.C.C.) which until now was used only for the synthesis of peptides of glutamic acid with other amino-acids. The use of D.C.C. for the preparation of peptides raises the question of racemisation during the synthesis and this depends on the working conditions.[10, 11] The racemisation can be favoured by the appearence of symmetrical anhydrides[12–14] which can be separated in certain cases, and which are more sensitive to racemisation. In the intermediary stage of activation of the carboxyl group a cyclisation is possible by the elimination of the protective group benzyloxycarbonyl, of the amine. This elimination was stressed by Katschalski[14] when using as an activated component acid halides. In order to protect the amine we therefore experimented, besides the benzyloxycarbonyl group, the more stable isobutyloxycarbonyl group. We remarked that this process never occur. N.N′-dicyclohexylcarbodiimide has been used for the synthesis of γ-glutamide-peptides, using different protective groups, but in this case the activation step does not affect the asymmetric centre so that the racemisation cannot take place.[15]

---

[1] F. A. Cuiban and V. G. Pescaru, *Studii şi cercetări Chim. Acad.*, **13**, 759 (1965).

[2] M. Bergman and L. Zervas, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **65**, 1192 (1932).

[3] W. E. Hanby. S. G. Waley and J. Watson, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 3239.

[4] J. Semb, J. H. Bothe, R. B. Angier, C. W. Waller, J. H. Mowat, B. L. Hutchings and J. Subbarow, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2310 (1949).

[5] W. J. Le Quesne and G. T. Young, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1954.

[6] G. Losse, H. Jeschkeit and W. Langenbeck, *Chem. Ber.*, **96**, 204 (1963).

[7] H. Sachs and E. Brand, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4608 (1953).

[8] E. Katschalski, *Adv. Protein Chem.*, **6**, 123 (1951).

[9] M. Goodman, E. E. Schmitt and D. A. Iphantes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1283 (1962)

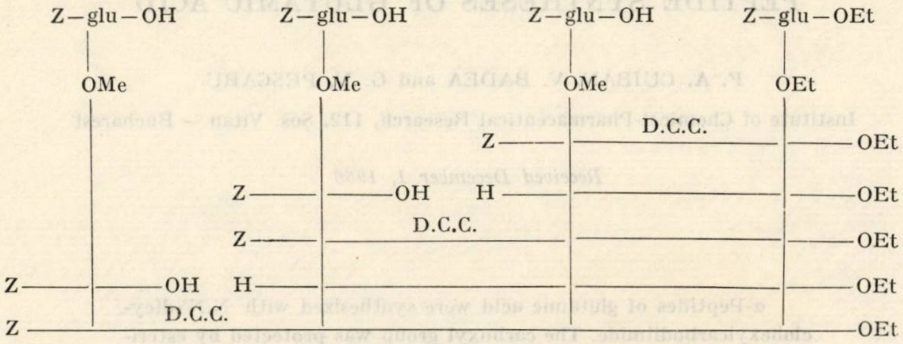


Fig. 1. — Synthesis of glutamide-peptides

We synthesized di-, tri-, and tetra-α-peptides of glutamic acid using the step by step method (see figure 1) and we protected the carboxyl group by esterification with methanol or ethanol. The amine was also protected by the carbobenzyloxygroup (Z). The products obtained were studied comparatively with those synthesized by the method described in literature.[9]

The racemisation was checked by comparing the rotatory power of equivalent quantities of protected peptides, hydrolized with hydrochloric acid, with a standard of glutamic acid treated in the same way. The racemisation did not occur during the synthesis.

By studying the table of the physical properties of these peptides, it results that the method established leads to pure peptides. They were

---

[10] G. W. ANDERSON and F. M. CALLAHAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2902 (1958).

[11] G. T. YOUNG. *J. Chem. Soc.*, **1960**, 3902.

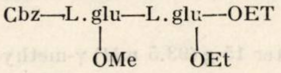
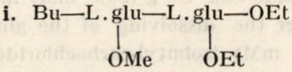
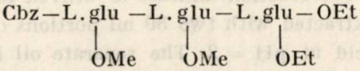
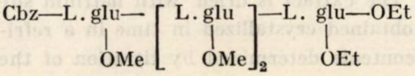
[12] H. BRÄUNIGER and S. MENGERING, *Pharm. Zentralhalle*, **99**, 284 (1960).

[13] I. MARAMATSU and A. HAGITANI, *J. Chem. Soc. Japan — Phys. Chem. Sect.*, **80**, 1497 (1 959); *Chem. Abstr.*, **55**, 6394 (1961).

[14] E. KATSCHALSKI and D. BEN-ISHAI, *J. Org. Chem.*, **15**, 1067 (1950).

[15] F. WEYGAND and K. HUNGER, *Chem. Ber.*, **95**, 7 (1962).

Table 1

Product	m.p. *)	$(\alpha)_D^{25}$ *)
 $\mathrm{Cbz{-}}\underset{\mathrm{OMe}}{\mathrm{L.glu}}\mathrm{{-}}\underset{\mathrm{OEt}}{\mathrm{L.glu}}\mathrm{{-}OET}$	86°	−5.1 ; c. 2 dioxane
 i. $\mathrm{Bu{-}}\underset{\mathrm{OMe}}{\mathrm{L.glu}}\mathrm{{-}}\underset{\mathrm{OEt}}{\mathrm{L.glu}}\mathrm{{-}OEt}$	70°	−7.25 ; c. 2.68 dioxane
 $\mathrm{Cbz{-}}\underset{\mathrm{OMe}}{\mathrm{L.glu}}\mathrm{{-}}\underset{\mathrm{OMe}}{\mathrm{L.glu}}\mathrm{{-}}\underset{\mathrm{OEt}}{\mathrm{L.glu}}\mathrm{{-}OEt}$	116−117° (114°)	−16.5 ; (−16.9) c. 2 dioxane
 $\mathrm{Cbz{-}}\underset{\mathrm{OMe}}{\mathrm{L.glu}}\mathrm{{-}}\left[\underset{\mathrm{OMe}}{\mathrm{L.glu}}\right]_2\mathrm{{-}}\underset{\mathrm{OEt}}{\mathrm{L.glu}}\mathrm{{-}OEt}$	152−153° (151°)	−22.41 (−20.3) c. 2 dioxane

*) The values in brackets are given according to literature.

used for the study of their behaviour in mass spectrometry, after being transformed into acyl derivatives according to the enclosed diagram (see fig. 2).

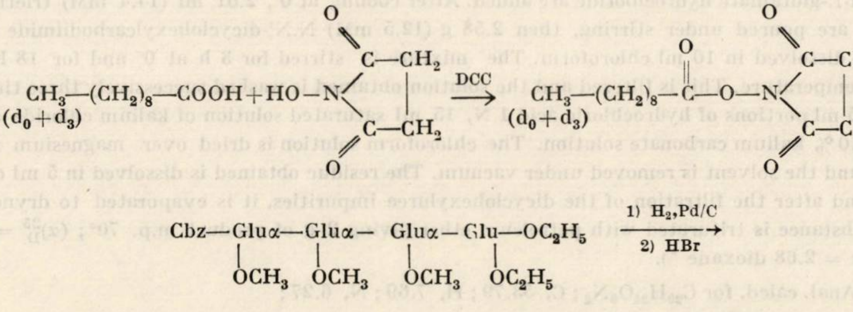

O
C—CH₂
CH₃—(CH₂)₈—COOH+HO—N
(d₀+d₃)
C—CH₂
O
DCC
O
C—CH₂
CH₃—(CH₂)₈—C—O—N
(d₀+d₃)
C—CH₂
O
Cbz—Gluα—Gluα— Gluα—Glu—OC₂H₅
OCH₃ OCH₃ OCH₃ OC₂H₅
1) H₂,Pd/C
2) HBr
H—Gluα— Gluα—Gluα— Glu—OC₂H₅
HBr.
CH₃ OCH₃ OCH₃ OC₂H₅
CH₃–(CH₂)₈–C–O–N
(d₀+d₃)
C–CH₂
Et₃N
O
CH₃—(CH₂)₈—C—Glu α—Glu α—Glu α—Glu—OC₂H₅
(d₀+d₃)
OCH₃ OCH₃ OCH₃ OC₂H₅

Fig. 2. — Transformation in acyl-derivatives of glutamide-peptides

For their transformation, analogue techniques for the syntheses of compounds IV and V were used. The behaviour of acylpeptides of glutamic acid in mass spectrometry will be communicated in another paper.

EXPERIMENTAL

γ-Methyl L-glutamate and benzyloxycarbonyl-γ-methyl L-glutamate were synthesized according to literature indications.[9]

Isobutyl-carbochloride was prepared after J. R. Vaughan Jr. and R. L. Osato[16] and a product with 93 % content and 92 % yield was obtained.

Isobutyloxycarbonyl-γ-methyl L-glutamate (I). Into 80 ml water 15 g (93.5 mM) γ-methyl-L-glutamate are dispersed and 3.73 g (93.5 mM) natrium hydroxide and 7.8 g (93.5 mM) natrium bicarbonate are added under stirring in 20 ml water. After the dissolving of the glutamic ester, the solution is cooled at 0° and 17.7 ml (121.5 mM) isobutyl-carbochloride, prepared as described above, are poured during 15 min. The reaction mixture is stirred for $1\frac{1}{2}$ h at 0° and for 3 h at room temperature. This is extracted with two 30 ml portions of ethylic ether, then acidified with dilute hydrochloric acid at pH = 2. The separate oil is extracted with three 100 ml portions of ethyl acetate. The extract is dried with natrium sulphate and distilled to dryness in vacuum. The oil obtained crystallized in time in a refrigerator giving 14 g 58 % yield; m.p. 50—52°. The contents determined by titration of the acid group is 98 %.

Anal. calcd. for $C_{11}H_{17}O_6N$: C, 50.6 ; H, 7.3 ; N, 5.38 ;

Found : C, 51 ; H,7 ; N, 5.36.

Isobutyloxycarbonyl-γ-methyl-L-glutamyl diethyl L-glutamate (II). Three g (11.mM) isobutyloxycarbonyl-γ-methyl L-glutamate are dissolved in 35 ml chloroform and 3.42 g (14.4 mM) diethyl-L-glutamate hydrochloride are added. After cooling at 0°, 2.01 ml (14.4 mM) triethylamine are poured under stirring, then 2.58 g (12.5 mM) N.N'-dicyclohexylcarbodiimide are added, dissolved in 10 ml chloroform. The mixture is stirred for 3 h at 0° and for 18 h at room temperature. This is filtered and the solution obtained is washed successively three times with 15 ml portions of hydrochloric acid 1 N, 15 ml saturated solution of kalium chloride and 25 ml 10 % kalium carbonate solution. The chloroform solution is dried over magnesium sulphate and the solvent is removed under vacuum. The residue obtained is dissolved in 5 ml dioxane and after the filtration of the dicyclohexylurea impurities, it is evaporated to dryness. The substance is triturated with petroleum ether giving 2 g of product m.p. 70°; $(\alpha)_D^{25} = -7.25$ (c = 2.68 dioxane *).

Anal. calcd. for $C_{20}H_{34}O_9N_2$; C, 53.79 ; H, 7.69 ; N, 6.27 ;

Found : C, 53.89 ; H, 7.72 ; N, 6.42.

Benzyloxycarbonyl-γ-methyl-L-glutamyl diethyl L-glutamate (III). Diethyl L-glutamate hydrochloride 2.88 g (12 mM) are dissolved in 10 ml water, 25 ml ethylacetate are added and under stirring the pH is adjusted to 8—9 with a 10 % natrium carbonate solution. The organic solvent is separated and the aqueous solution is extracted with two 5 ml portions of ethyl acetate. The combined extracts are dried over magnesium sulphate and after filtration they are used for condensation by adding 3 g (10.2 mM) benzyloxycarbonyl-γ-methyl-L-glutamate, and 2 g (9.7 mM) N.N'-dicyclohexalcarbodiimide dissolved into 5 ml ethyl acetate are poured under stirring at a temperature kept at 20°. It is stirred for 5 h at room temperature and stored in the refrigerator over night. The dicyclohexylurea separated is filtered and the esulting solution is washed successively with three 15 ml portions of hydrochloric acid 2N, 5 ml 10 % natrium carbonate solution and 15 ml distilled water. The volume is kept at the same level by adding fresh quantities of solvent. After drying with magnesium sulphate, the solvent is removed under vacuum. The residue is washed by trituration with petroleum ether giving 3.8 g 86% yield.

---

[16] J. R. Vaughan Jr. and R. L. Osato, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 676 (1952).

*) All the determinations were carried out with a Perkin-Elmer 141 electronic polarymeter which allows the reading up to the third fraction.

Benzyloxycarbonyl-γ-methyl-L-glutamyl diethyl L-glutamate (IV). Two grams (4.15 mM) of benzyloxycarbonyl-γ-methyl-L-glutamyl diethyl-L-glutamate are dissolved in a solution of 2.8 ml 25% hydrobromic acid in acetic acid and stirred until it does no more release carbon dioxide (about 20 min). Then the temperature is raised for 15 min. up to 60°. After cooling, by adding anhydrous ethyl ether, a peptide hydrobromide oily layer is separated. This is washed by decantation with one or two portions of absolute ethyl ether. The product is dissolved in 2 ml chloroform and is precipitated again with ethyl ether. The purification is repeated by dissolving in anhydrous methanol and precipitation with ethyl ether giving 1.63 g. In order to separate the free base the compound is dissolved into 10 ml water, 25 ml ethyl acetate are added and the pH is adjusted to 8 a 10% natrium carbonate solution under stirring at room temperature. The solution of amine in ethyl acetate obtained after the separation of the aqueous layer is dried over anhydrous magnesium sulphate, filtered and introduced to condensation. To a solution of ethyl acetate, 1.2 g (4.1 mM) benzyloxycarbonyl-γ-methyl L-glutamate are added and 0.85 g (4.1 mM) N.N'-dicyclohexylcarbodiimide dissolved into 5 ml ethyl acetate are poured under stirring at room temperature. The reaction mixture is maintained for 5 h under stirring at the room temperature and stored in a refrigerator over night. Dicyclohexylurea formed is filtered, the solution is washed successively with two 15 ml portions of hydrochloric acid 2 N, 10% natrium carbonate solution and distilled water. The organic layer is dried over anhydrous magnesium sulphate and the solvent is removed under vacuum. The residue is dissolved into 10 ml dioxane. The impurities of dicyclohexylurea are filtered and after the removal of the solvent in vacuum is recrystallized twice from absolute methanol yielding 1.5 g; m.p 116—117° and $(\alpha)_D^{25} = -16.5°$ (c = 2, dioxane).

Benzyloxycarbonyl-γ-methyl-L-glutamyl-di-(γ-methyl-L-glutamyl) diethyl L-glutamate (V). This is prepared according to the same proceeding described for compound (IV) using protected tripeptide as starting material. The product obtained has m.p. 152—153° and $(\alpha)_D^{25} = -22.4°$ (c = 2,2 dioxane). Lit. [9] m.p. 151° and $(\alpha)_D^{25} = -20.3°$ (c = 2 dioxane).

Anal. calcd. for. $C_{35}H_{50}O_{15}N_{14}$; C, 54.82; H, 6.57; N, 7.38;

Found: C, 54.82; H, 6.60; N, 7.45.

Control of racemisation. In order to verify the racemisation, equivalent quantities of protected peptide and glutamic acid were introduced into ampoules together with 3 ml hydrochloric acid 6 N and closed at flame. They were stored in drying oven for 6 h at 110°. The content of ampoules is filtered and the filter is washed with distilled water by adding up to 5 ml in graduated flasks. The rotation angle is determined in 1 ml thermostatic tubes at natrium light. The results are indicated in the following table:

Table 2

Substance	Quantity mg	Without heating at 110°	After heating at 110°
Glutamic acid	50	+0.323	—
Glutamic acid	50	—	+0.275
Tripeptide IV	70,6	—	+0.272
Tetrapeptide V	65.7	—	+0.274

The modification of the rotation angle of the glutamic acid after heating is due to the establishment of the balance glutamic acid — pyroglutamic acid.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 541 – 546 (1967)

ABSORPTION SPECTRUM OF NO$_3^-$ IN MOLTEN HYDRATED NITRATES OF Co^{+2}, Ni^{+2} AND Cd^{+2}

E. IVANA and E. POPA

Academy of the Socialist Republic of Romania,
Research Centre for Physical Chemistry,
str. Dumbrava Roşie, 23

Received December 3, 1966

The influence of the concentration on the n → π* transition absorption band for : $Co(NO_3)_2.6\ H_2O$; $Ni\ (NO_3)_2.6\ H_2O$ and $Cd\ (NO_3)_2.4\ H_2O$ at temperatures of 25°—66° has been investigated. At the temperature of 66° the "fused salt" spectrum was obtained. A peak band shift of the n→π* transition, towards higher energies was found.

INTRODUCTION

In the ultraviolet absorption spectrum of the nitrate ion there are two absorption bands, one of high intensity corresponding to the transition $\pi \rightarrow \pi^*$ which presents a structure with five maxima [1] and the other of low intensity corresponding to the transition $n \rightarrow \pi^*$ of the D_{3h} symmetry group.[2,3]

According to some authors, the low energy band results from a charge transfer from anion to solvent by analogy with the low energy charge transfer transition of the halides. [4,5] From the almost unanimously accepted viewpoint this transition is considered as intramolecular.[6] The particular interest manifested lately for the spectrum of the nitrate ion is due to the high sensitivity of the low energy band to the variation of the medium composition. In the present paper we investigated the spectrum of the nitrate ion in the molten hidrated nitrates of the Co^{+2}, Ni^{+2} and Cd^{+2}, as well as the concentration effect in the spectrum of aqueous solutions.

EXPERIMENTAL

Spectral measurements were carried out with the Universal Spectrophotometer VSU—1 Carl Zeiss in the temperature range 25°—66°. The purity of the substances used was *p.a.* The spectrum of the aqueous solutions almost saturated at 25°, 35°, 55° and at 66° the spectrum of the "melt" (dissolution in crystallization water) was obtained. Very thin layers of 0.003 cm were used, achieved by introducing a quartz plate into a 0.198 cm cell.

---

[1] A. Mookherji and S. P. Tandon, *Indian J. Phys.*, **36**, 211 (1962).

[2] P. M. McGlyn and M. Kasha, *J. Chem. Phys.*, **24**, 581 (1956).

[3] J. W. Sidman, *Chem. Rev.*, **58**, 690 (1958).

[4] B. Cleaves, E. Rhodes and A. R. Ubbelhode, *Discuss Faraday Soc.*, **32**, 22 (1961).

[5] T. R. Griffiths and M.C.R. Symons, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1125 (1960).

[6] G.P. Smith and C. R. Boston, *J. Chem. Phys.*, **34**, 1396 (1961) ; *Discuss. Faraday Soc.* **32**, 14 (1961).

The stability of the nitrates at 66° was checked by measuring the absorption spectrum of the aqueous soutions of previously molten salt.

Lambert-Beer law is not proved in this range of the concentrations.

The value of the molar coefficient extinction differs much from the value for diluted solutions.

The concentration of the solutions was complexonometrically determined with complexon III, in the presence of pyrocatechine violet in buffered medium ($NH_4Cl + NH_4OH$).

RESULTS

The results of the experimental measurements are presented in figures 1,2,3. The three graphs show the change in the absorption spectrum of the NO_3^- ion related to the nature and concentration of the cation.

One notices that for the three nitrates, the concentration increase results in a shift of the absorption maximum towards higher frequencies.

The extent of the shift depends on the nature of the cation.

For $Cd(NO_3).4\ H_2O$ (fig. 1) the concentration increase induces only a shift of 10 mμ, the shape of the curve for the diluted solution being kept.

From figures 2 and 3, it results that for the Co^{+2} and Ni^{+2} nitrate the concentration increase causes some deeper changes.

The shifts of the maximum absorption towards higher intensities entails also the change in the shape of the absorption curve.

The absorption maxima of the two bands corresponding to the transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n - \pi^*$ are approaching. The clear distinction between them disappears and instead of the maximum of the low energy band only one shoulder appears (fig. 2 curve a ; fig. 3). The curves from figures 4, 5, 6 show that the temperature does not influence the position of the absorption maximum of the band.

The increase in the temperature produced only a slight broadening of the band and a decrease in the absorption value.

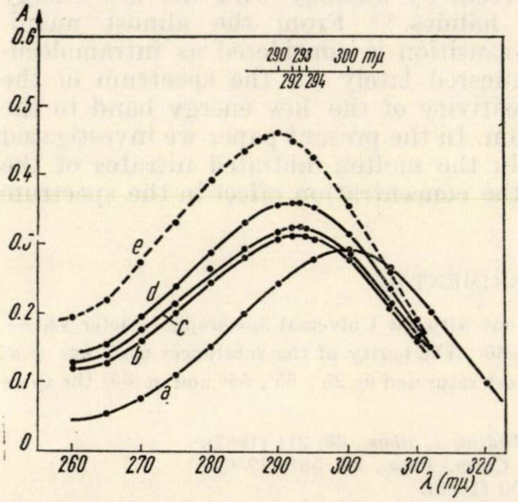


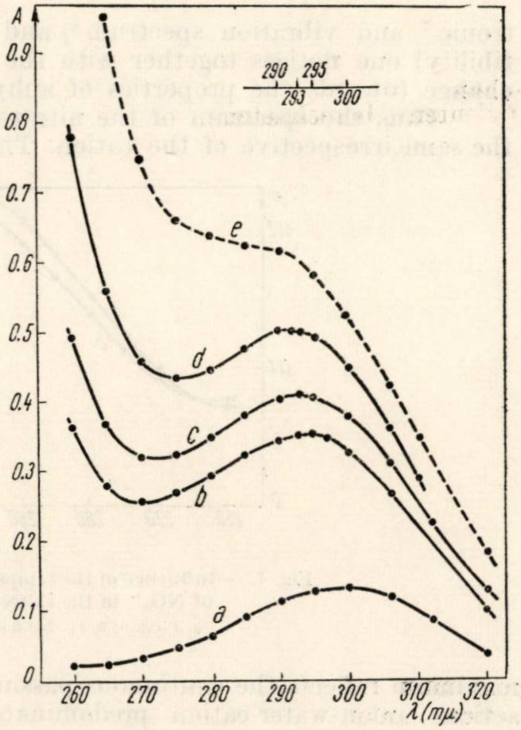
Fig. 1. — Influence of the concentration on the spectrum of No_3^- in the Cd $(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$: a, c = 7.5.10^{-3} M/1 ; b, c = 4.84 M/1 at t = 25° ; c, c = 5.12 M/1 at t = 35° ; d, c = 5.68 M/1 at t = 50° ; e, melt at t = 66°.

DISCUSSION

Concentrated solutions and molten hydrated salts are, from the point of view of their properties, intermediates between diluted solutions and anhydrous molten salts. From both the study of optical properties (elec-

Fig. 2. — Influence of the concentration on the spectrum of NO_3^- in the $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$:

a, diluted solution; *b*, $c = 3.59$ M/1 at $t = 25°$; *c*, $c = 4.09$ M/1 at $t = 35°$; *d*, $c = 4.88$ M/1 at $t = 50°$; *e*, melt at $t = 66°$.



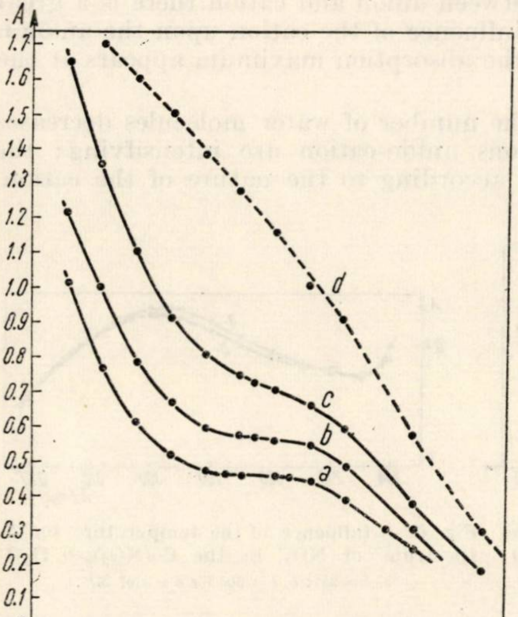


Fig. 3. — Influence of the concentration on the spectrum of NO_3^- in the $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$:

a, $c = 4.46$ M/1 at $t = 25°$; *b*, $c = 4.64$ M/1 at $t = 35°$; *c*, $c = 5.25$ M/1 at $t = 50°$; *d*, melt at $t = 66°$.

tronic [7] and vibration spectrum [8]) and of electrical properties (conductibility) one notices together with the concentration increase a gradual change towards the properties of anhydrous molten salts.

Thus the spectrum of the nitrate ion for very diluted solutions is the same irrespective of the cation. The gradual shift of the absorption maximum reflects the continuous passing from a domain where the interactions anion-water-cation predominate in a domain where the electrostatical interactions anion-cation predominate.

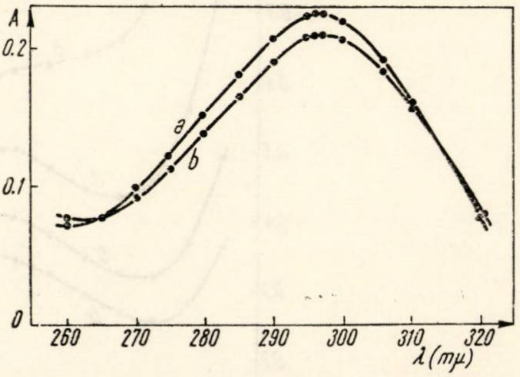


Fig. 4. — Influence of the temperature on the spectrum of NO_3^- in the $Cd(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$:
a, $t = 25°$; *b*, $t = 50°$ for $c = 1.95$ M/1.

In very diluted solutions between anion and cation there is a great number of water molecules ; the influence of the cation upon the anion is very reduced so that practically the absorption maximum appears at the same wavelength.

For higher concentrations the number of water molecules decreases and the electrostatical interactions anion-cation are intensifying ; the degree of the interactions differs according to the nature of the cation.

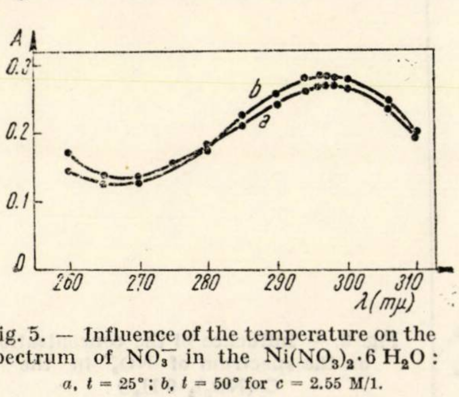


Fig. 5. — Influence of the temperature on the spectrum of NO_3^- in the $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$:
a, $t = 25°$; *b*, $t = 50°$ for $c = 2.55$ M/1.

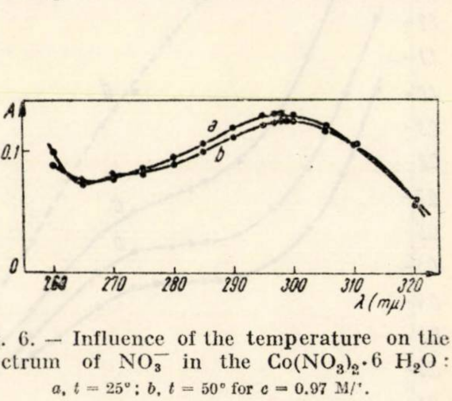


Fig. 6. — Influence of the temperature on the spectrum of NO_3^- in the $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$:
a, $t = 25°$; *b*, $t = 50°$ for $c = 0.97$ M/'.

---

[7] J. P. Mathieu and M. Loussbury, *Discuss. Faraday Soc.*, **9**, 196 (1950).

[8] P. M. Vollmar, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2236 (1963).

As absorption is accompanied by the change in the charge distribution of the nitrate ion ("n" is a non-bonding orbital on the oxygen atom and π^* an antibonding orbital situated on the N atom), it is to be expected that in the above mentioned conditions there appear changes in the absorption spectrum of the nitrate ion.

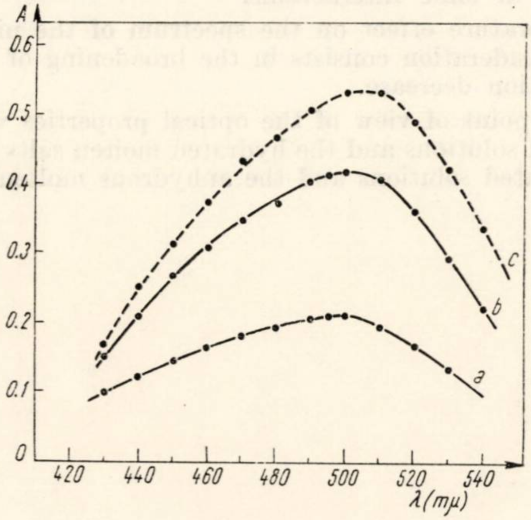


Fig. 7. — Visible spectrum of Co^{+2} in the $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$:

a, $c = 4.46$ M/1 at $t = 25°$; b, $c = 5.25$ M/1 at $t = 50°$; c, melt at $t = 60°$.

The smaller shift as well as the keeping of the form of the absorption curve in the case of the Cd^{+2} nitrate, as compared to Co^{+2} and Ni^{+2} nitrates is explained by the various size of the ionic rays.

One could assume the formation of new species. In order to verify this hypothesis the visible spectrum of the Co^{+2} ion was measured in the almost satured solution at 25° and 50° as well as in the melt (fig. 7).

No spectral change was noticed for the concentrated solutions. The maximum appears in both cases at 5000 Å. The maximum broadened for the melt having the same absorption between 5000–5100 Å (fig. 7).

By keeping this in mind, one can assume that no new species occur, but at the most pairs of ion electrostatically bound and separated by one or several water molecules. The presence of the shoulder instead of the maximum could be the consequence of the covering of the maximum of the low energy band by the high energy band corresponding to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition.

The covering appears due to two factors which act concomitantly and in opposed senses : on the one hand the hypsochrome effect of the low energy band, and on the other hand the broadening and the bathochrome effect of the high energy band. Its broadening appears together with the increase in the temperature and in the concentration.

CONCLUSIONS

The maximum shift of the n→π^* band of the nitrate ion for solutions of Co^{+2}, Ni^{+2}, Cd^{+2} nitrates with the increase in the concentration is due to the increase in ionic interactions.

The temperature effect on the spectrum of the nitrate ion in the range under consideration consists in the broadening of the n → π^* band and the absorption decrease.

From the point of view of the optical properties we may consider the concentrated solutions and the hydrated molten salts as intermediates between the diluted solutions and the anhydrous molten salts.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 547 – 552 (1967)

THE CONFORMATION OF CRUSTAXANTHIN

ELENA NICOARĂ, GHEORGHE ILLYES, MARIA ŞUTEU and CORNEL BODEA

Institute of Agronomy, Cluj

Received October 28, 1966

On the basis of the physical and chemical behaviour, the bis-*trans*-e, e′ conformation (XIV) is assigned to crustaxanthin (3, 4, 3′, 4′-tetra-hydroxy-β-carotene). The semisynthetical bis-*cis*-e, a′-isomer undergoes, contrary to crustaxanthin, a rapid dehydration yielding 3′-ketoretro-bisdehydro-carotene. Crustaxanthin, isolated from *Arctodiaptomus salinus* (Daday), was obtained semisynthetically by reduction of astacine with KBH_4.

Among the minor carotenoids which occur in the crustacean *Copepode Arctodiaptomus salinus* (Daday), we have found a novel xantophyll 3, 4, 3′, 4′-tetra-hydroxy-β-carotene, for which we have proposed the name crustaxanthin.[1,2] This xanthophyll occurs in the mentioned crustacean as tetra-ester.

Trying to prepare crustaxanthin (I) by a semisynthetical method, following the way used by Seybold and Goodwin[3] to reduce the astaxanthin-ester (II) with KBH_4, we obtained after saponification a 3, 4, 3′, 4′-tetra-hydroxy-β-carotene (III) showing similar, but not identical physical[2] and chemical properties with those of crustaxanthin.

Especially significant is the different behaviour of the two pigments towards the allylic test (chloroformic hydrogen chloride); while crustaxanthin (I) remains unchanged, the semisynthetic pigment (III) eliminates the allylic hydroxyls, which indicates a different configuration of the α-glycolic groups.

Studying the products resulting from the reaction with chloroformic hydrogen chloride, we found that the main product is 3′-keto-retro-bisdehydro-carotene (VII).[4] The formation of this mono-ketone, starting from tetra-hydroxy-β-carotene, can be explained by a successive elimination of three molecules of water (IV and VI), accompanied by a rearrangement of the polyenic system (V), as it is shown in scheme 1. To identify by chemical means the carbonyl group, we reduced the compound VII with KBH_4. Simultaneously with the reduction reaction and the formation of

---

[1] C. Bodea, E. Nicoară, Gh. Illyes and M. Şerban, *Rev. Roumaine Biochim.*, **2**, 205 (1965).

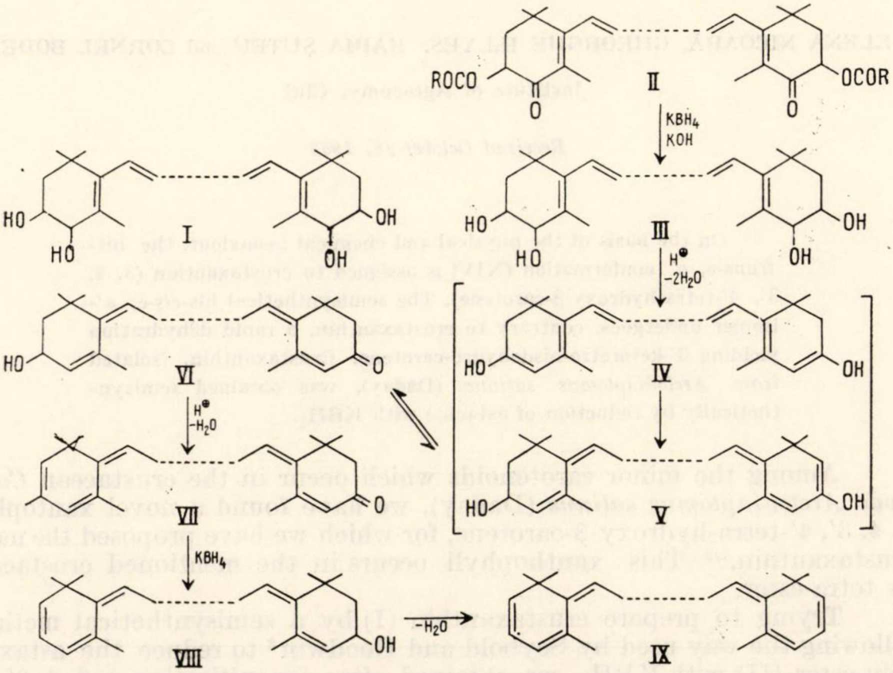
[2] C. Bodea, E. Nicoară, Gh. Illyes and M. Şuteu, "Vol. Omagial Acad. R. Ripan", Ed. Acad. Bucharest, 1966, p. 153.

[3] A. Seybold and T. W. Goodwin, *Nature*, **184**, 1714 (1959).

[4] C. Bodea, E. Nicoară and T. Salontai, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 517 (1954).

compound VIII, the elimination of the allylic hydroxyl group took place, resulting thus anhydro-eschscholtzxanthin (IX).

Scheme 1



By admitting that in the dehydration reaction of the semisynthetic product III, a *trans*-elimination has taken place, this means that in this pigment the neighbouring hydroxyls have a *cis* configuration, while in crustaxanthin (I) the configuration must be *trans*.

A closer consideration of the structure of the two pigments raises the problem of the conformation of the hydroxylic groups. As far as we know there are no studies about conformational analyses on carotenoids.

From the study of the 1,2-cyclo-hexane-diols it is known however, that the *cis* isomer has one of the two hydroxyls orientated equatorially and the other axially (e, a) linked by intra-molecular hydrogen bonds, while the *trans* isomers can be di-equatorial (e, e) or di-axial (a, a). The di-equatorial hydroxyls are linked by intramolecular hydrogen bonds, while such bonds cannot exist in the case of di-axial hydroxyls.[5,6]

It can be expected that the same situation exists also in the cyclic α-diols deriving from cyclo-hexene, with the difference however, that the cycle has a half-chair form, owing to the two trigonal carbon atoms.[7]

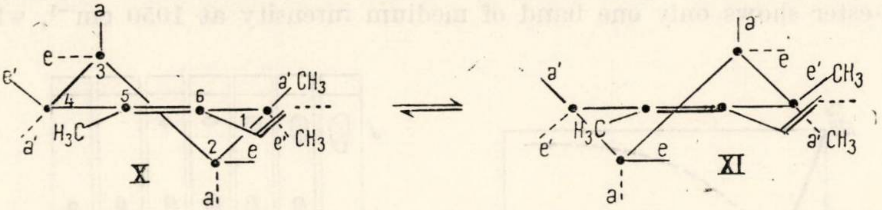
---

[5] B. Ottar, *Acta Chem. Scand.*, **1**, 521 (1947).

[6] L. P. Kuhn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 2492 (1952); *ibid.* **76**, 4323 (1954).

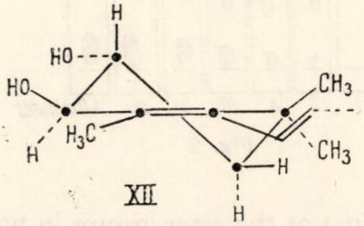
[7] K. Sakashita, *J. Chem. Soc. Japan*, **77**, 1094 (1956).

The two interchangeable half-chair forms of the β-iononic ring may be represented as it is shown in the formulae X and XI.

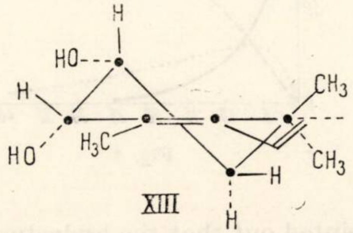


X

XI



XII



XIII

The active valences of the carbon atoms 1 and 4, neighbouring to the double bond, have a quasi-axial (a′) and quasi-equatorial (e′) orientation, while those of the carbon atoms 2 and 3 have a true axial and a true equatorial orientation.

If we take for granted that in natural xanthophylls e.g. cryptoxanthin (3-hydroxy-β-carotene) and zeaxanthin (3,3′-dihydroxy-β-carotene) the hydroxyl groups are equatorial, this being the preferred position, confirmed by the IR spectrum — C—(OH) stretching vibration situated at $1048 cm^{-1}$[8] —, then the hydroxyls on 3 and 3′ of crustaxanthin and of the semisynthetic *cis* isomer III must be also equatorial, according to their IR spectra,[2] whereas the allylic hydroxyls on 4 and 4′ are oriented quasi-ecuatorially (XII) respectively quasi-axially (XIII).

The *trans* e, e′ (XII) and the *cis* e, a′ (XIII) conformations assigned to crustaxanthin respectively to the semisynthetic pigment III are supported also by their relative polarities, 2.3 and 2.4, which are much smaller than the 3.8 value calculated by the Krinsky method,[9] and point out the existence of intra-molecular hydrogen bonds and exclude the *trans* a, a′ conformation.

The bis-*trans*-e,e′ conformation of crustaxanthin is proved also by the dynamics of the hydrolysis reaction of the natural tetraester (fig. 1).

The dynamics of the hydrolysis of the natural crustaxanthin tetraester was investigated by paper chromatography (fig. 2). We could observe the formation of only one intermediary product, corresponding to a di-ester. Information about this intermediary product were obtained from the IR spectra (fig. 3). In the region of the C—(OH) stretching vibration, crustaxanthin shows two bands of medium intensity, one situated at

---

[8] C. Bodea, E. Nicoară, V. Tămaş and H. Mantsch, *Liebigs Ann. Chem.*, **666**, 189 (1963).

[9] N. I. Krinsky, *Analyt. Biochem.*, **6**, 293 (1963).

1050 cm^{-1}, due to the equatorial hydroxyls on 3 and 3′, and the other at 1030 cm^{-1} due to the quasi-equatorial hydroxyls on 4 and 4′. These bands are absent in the spectrum of the natural tetra-ester. The intermediary di-ester shows only one band of medium intensity at 1050 cm^{-1}, which

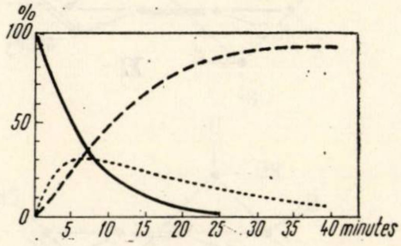


Fig. 1

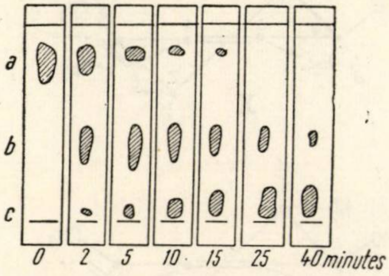


Fig. 2

pointed out that the hydrolysis took place first at the ester groups in position 3 and 3′.

It is known that the equatorially orientated ester groups are generally hydrolysed much easier than those orientated axially.[10] The fact that the hydroxyls on 3 and 4 are hydrolysed almost equally fast (with diluted ethanolic KOH, at room temperature, during a few minutes) confirms that both of them are orientated equatorially. Probably the ester group on 3 is first hydrolysed owing to a screening of the allylic ester group at one side by the ester group on 3 and at the other side by the methyl group on 5.

The acetylation of crustaxanthin with acetic anhydride which leads to the formation of 3,3′-di-acetate,[2] shows also that the acetylation takes

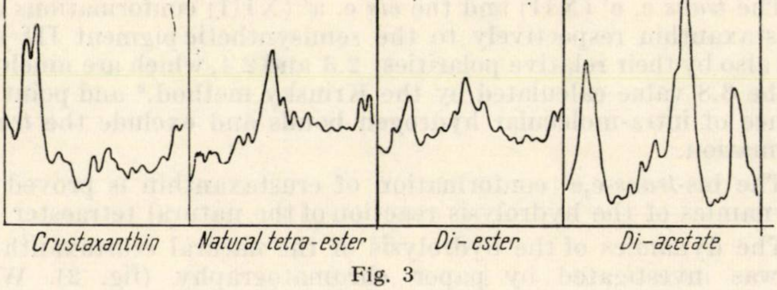


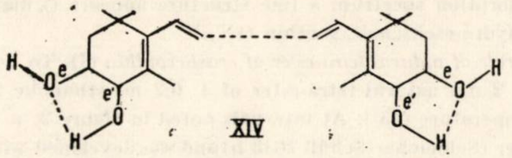
Fig. 3

place first at the nonallylic hydroxyls on 3,3′. Possibly it may be due to an activation of the nonallylic hydroxyl by the hydrogen bonding,[11] represented by formula XIV. The possibility is not excluded that the hydrogen bonding could be reversed.

---

[10] E. L. Eliel and C. A. Lukach, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5986 (1957).

[11] H. B. Henbest and B. J. Lovell, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1965.



XIV

In order to prepare crustaxanthin by semisynthesis, we reduced with KBH_4 astacine (3,4,3',4'-tetraketo-β-carotene), which owing to the planar configuration of its rings (4 trigonal carbon atoms in the hexacycle) will allow the formation of hydroxylic groups with axial as well as equatorial orientation. In fact by reducing astacine, we obtained a mixture of isomers of 3,4,3',4'-tetra-hydroxy-β-carotene, which by chromatography on a MgO-column separated in four zones. The pigment of the lower zone proved to be identical with crustaxanthin, having thus a bis-*trans* e, e' conformation. The following zones contain mixtures of the various *cis-trans* and bis-*cis* isomers.

The isolation and characterization of these isomers and of their acetates are in progress and will form the object of another communication.

EXPERIMENTAL

Dehydration of xanthophyll III with chloroformic hydrogen chloride. 3 mg xanthophyll III, prepared by reduction with KBH_4 of the ester II,[2] were solved in 25 ml chloroform and treated with 0.3 ml chloroformic hydrogen chloride.[12] Immediately the colour turned from orange to deep red and the partition became 90 % epiphasic. The solution was diluted with 100 ml petroleum ether and shaken with saturated sodium hydrogen carbonate, washed, chromatographed on a MgO-fine sand column and developed with petroleum ether + 3 % acetone. A single main violet zone separates, which is accompanied in the upper part of the column by a small violet zone and an orange one, containing the unreacted xanthophyll III.

The main pigment was rechromatographed in the same conditions, eluted with ether, crystallized and proved to be the monoketone VII, by:

a) The absorption curve in hexane has a single maximum at 492 mμ.

b) The partition coefficients between petroleum ether : 95 % methanol are 92 : 8.

c) The IR spectrum shows a retropolyenic system by the doublet at 955 and 980 cm^{-1} [13] and a conjugated keto group by the 1669 cm^{-1} band.[8]

d) Conversion into anhydro-eschscholtzxanthin (IX).

The pigment from the minor violet zone has λ max. at 478 mμ in hexane and the partition coefficients 76 : 24 (petroleum ether : 95 % methanol), properties corresponding to the keto-hydroxy-compound VI. Treated with chloroformic hydrogen chloride it was converted by dehydration into monoketone VII.

Conversion of monoketone VII into anhydro-eschscholtzxanthin (IX). To an ethanolic solution of monoketone VII, KBH_4 was added and the course of reduction was controlled spectroscopically. The pigments were transferred to petroleum ether, chromatographed and the main pink zone was eluted in petroleum ether + 1 % ethanol. The pigment has epiphasic behaviour and in the absorption spectrum a fine structure appears (λ max. 494 mμ in hexane) characteristic for anhydro-eschscholtzxanthin (IX).[14]

---

[12] F. J. Petracek and L. Zechmeister, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1427 (1956).

[13] E. Nicoară, V. Tămaș, G. Neamțu and C. Bodea, *Liebigs Ann. Chem.*, **697**, 201 (1966).

Hydrolysation rate of natural tetra-ester of crustaxanthin (I). To 1 ml chloroformic solution which contained 2 mg natural tetra-ester of I, 0.2 ml ethanolic KOH (5 %) was added and kept at room temperature (23°). At intervals noted in figure 2, a drop was plotted on a chromatographic paper (Schleicher-Schüll 2043 b) and was developed with a mixture of benzine (b. p. 70—80°) and chloroform (3 :1). The quantities of crustaxanthin and of its esters were estimated from the size and intensity of the spots. The identification of the pigments was made by hydrolysing, during 7 minutes, a quantity of 10 mg natural tetra-ester, in the above mentioned conditions and the reaction products were chromatographed on MgO : fine sand column (2 × 30 cm) and developed with petroleum ether + 1 % acetone. Besides natural tetra-ester and crustaxanthin a single intermediate ester was obtained (2 mg crude crystals) and its IR spectrum was recorded.

Reduction of astacine with KBH_4 and isolation of semisynthetic crustaxanthin (I). Owing to the low solubility in methanol of pure crystallized astacine, a methanolic elute (200 ml) of astacine (30 mg) adsorbed on sugar, was reduced with KBH_4, after the addition of 6 ml water. During three hours the solution turned from deep red into orange. The pigments were transferred to benzene, chromatographed on MgO : fine sand column (5 × 40 cm) and developed with benzin + 10 % acetone. The chromatogram contained several orange zones which were not completely separated, consequently had to be cut in four fractions. The pigments eluted from these fractions have shown the same absorption maxima, 450 ; 480 mμ.

The pigments from the lowest fraction were rechromatographed and the main pigment (3 mg crude crystals) did not separate from crustaxanthin on both column and paper mixed chromatogram and did not change by treating with chloroformic hydrogen chloride. In the IR spectrum the C—(OH) stretching-vibration bands are located at 1030 and 1050 cm^{-1}, similar to those in the IR spectrum of crustaxanthin.

The pigments isolated from the following two fractions (8 and 10 mg crude crystals) were converted into the monoketone VII by treating with chloroformic hydrogen chloride. In the IR spectrum the two γC—(OH) bands were less distinct and located at 1035, 1060 cm^{-1}. The upper fraction contained pigments which were strongly adsorbed and could not be completely eluted.

Apparatus. The spectra in visible light as well as the determinations of partition coefficients were performed with a Zeiss-Jena Universal spectrophotometer VSU-1. The IR spectra recordings were obtained with a Zeiss-Jena UR-10 spectrophotometer in KBr pellets.

---

[14] P. Karrer and E. Leumann, *Helv. Chim. Acta, 34*, 445 (1951).

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 553 – 559 (1967)

METALLKOMPLEXE DER N-CARBOXYMETHYL-ANTHRANYLSÄURE (PHENYLGLYCIN-ORTHOCARBONSÄURE). I

ÜBER DAS LIGANDENSPEKTRUM

C. DRĂGULESCU, R. POMOJE, I. MENESSY und CORNELIA MIHĂESCU

von der Technischen Hochschule, Fakultät für Chemie Timişoara, str. Bocşa 6

Eingegangen am 11. November 1966

Es wird das UV-Spektrum der N-Carboxymethyl-anthranylsäure in wäßrigen Lösungen untersucht, wobei der Einfluß des pH-Wertes und einiger komplexbildender Kationen auf das Spektrum verfolgt wird. Es wird das Vorhandensein der Kationen LH_3^+ und LH_4^{2+} in sauren Lösungen auf Grund der Spektrendeutung festgestellt und es werden deren Dissoziationskonstanten bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit bekannten, die Anthranylsäure und die Anthranyldiessigsäure betreffenden Daten verglichen und dargestellt.

Die Phenylglycin-orthocarbonsäure wurde schon seit Beginn unseres Jahrhunderts, hinsichtlich ihrer Möglichkeit, salzartige Verbindungen zu bilden, untersucht.

Die ersten im Fachschrifttum erwähnten Verbindungen sind einfache saure oder neutrale Salze derselben, wie $KC_9H_8O_4N$; Ca, (Ba) $C_9H_7O_4N$.

Systematischere Untersuchungen wurden von einigen Forschern in Prag [1] unternommen, die mehrere Verbindungen aufgezählt haben und sie in einigen Fällen als innere Komplexe formulieren : $Hg(C_9H_7O_4N).5H_2O$; $Pb(AcO)PbR.9H_2O$; HgR ; $AgHR$; Ag_2R ; $\{Cu[Cu(OH)_2]_3\}.R.10H_2O$; $\{Cu[Cu(OH)_2]_3\}.\underset{Cl}{R}H.5H_2O$; $RFeOH.4H_2O$; $R_3Fe_2.4{,}5H_2O$.

Die Untersuchungen über dieses Reagens wurden im Jahre 1950 von einer Gruppe indischer Forscher wiederaufgenommen, welche die bakteriziden Eigenschaften des Quecksilbersalzes hervorheben [2] und das Reagens zur gravimetrischen Bestimmung von Thorium [3] und von Uran [4] verwenden.

---

[1] I. V. Dubski, E. Tesalik, St. Rusnak, A. Okac und V. Sindelar, *Chem. listy*, **33**, 346 (1939).

[2] S. S. Guha-Srrar und S. K. Datta, *J. Indian Chem. Soc.*, **27**, 357 (1950).

[3] S. K. Datta und G. Banerjee, *J. Indian Chem. Soc.*, **31**, 149 (1954).

[4] S. K. Datta, *Z. analyt. Chem.*, **163**, 349 (1958).

Im Fachschrifttum finden sich Angaben über die Stabilität der Komplexe mit Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} im wäßrigen Medium[5] und derselben Komplexe in einem Medium mit 50 % Dioxan, zu welchen noch der Komplex mit Co^{2+} hinzukommt.[6]

Im Rahmen unserer systematischen Forschungen über die Metallkomplexe von N-Carboxylderivaten der Anthranylsäure enthält die vorliegende Arbeit Untersuchungen über das Absorptionspektrum der N-Carboxy-anthranylsäure (Phenylglycin-orthocarbonsäure, abgekürzt PhGC) sowie über den Einfluß der Komplexierung auf deren Banden.

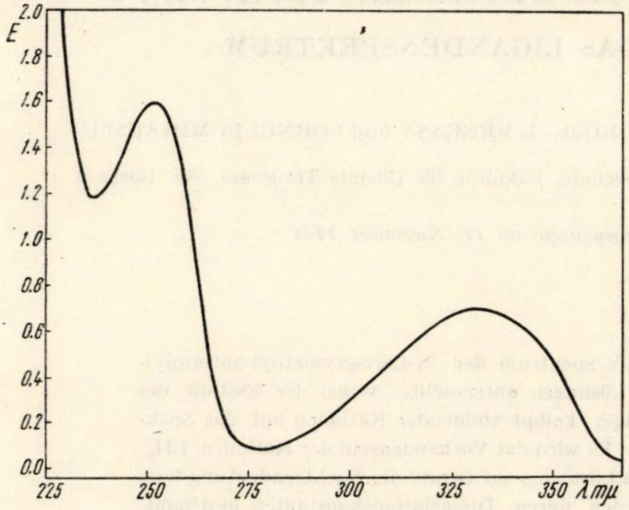


Abb. 1. — Spektralkurve der $[PhGC] = 1.10^{-3}$ M ; $d = 0{,}2$ cm.

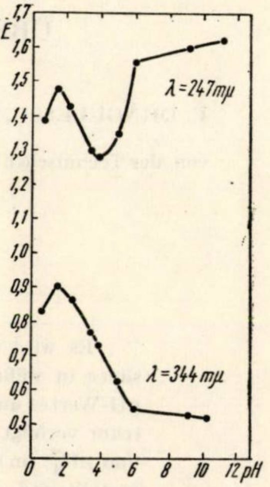


Abb. 2. — Veränderung der Extinktion mit dem pH-Wert in Lösungen mit $[PhGC] = 10^{-3}$ M ; $d = 0{,}2$ cm.

Das Absorptionsspektrum der N-Carboxymethyl-anthranylsäure in einem pH-Bereich 1—14, wird durch drei Banden gekennzeichnet : (I) mit einem Maximum zwischen 329—344 mμ, (II) mit einem Maximum zwischen 248—251,5 mμ und (III) mit einem Maximum <220 mμ.

Die relative Extinktion dieser Banden befindet sich in einem Verhältnis von 1 : 2,5 : ~15 (Abb. 1).

In dem erwähnten pH-Bereich wird die Form und die Lage der Banden annähernd unverändert beibehalten. Die Extinktions-pH-Kurven bei unterschiedlichen Wellenlängen sind ähnlich bei λ = 244—335 mμ und verschieden bei λ = 339—344 mμ.

Aus den Untersuchungen dieser Kurven geht in erster Reihe eine relative Konstantz der Extinktion für den pH-Wert $\gg 6$ hervor, was gemäß den Werten der Dissoziationskonstanten der Säure dem im Überschuß vorhandenen Anion L^{2-} zugeschrieben werden könnte. Die Verminderung der Extinktion im pH-Bereiche$=6-4$ ist das Ergebnis des Gleichgewichtes $L^{2-} + H^+ \rightleftharpoons LH^-$, hingegen zeigt die weitere Zunahme der Extinktion beim Abnehmen des pH-Wertes zwischen $4-1{,}5$ das Gleichgewicht $LH^- + H^+ \rightleftharpoons LH_2$ an. Der absteigende Verlauf der Kurve für noch kleinere pH-Werte legt das Vorhandensein eines neuen Gleichgewichts nahe, u.zw. $LH_2 + H^+ \rightleftharpoons LH_3^+$. Zur Überprüfung des Bestehens dieser Ligandenform haben wir die Veränderung des pH-Wertes in einer Reihe von Lösungen, die den Ligand in einer konstanten Konzentration von 0,1 M, neben veränderlichen Mengen von $HClO_4$ und $NaClO_4$, bei konstanter Ionenstärke $i = 2{,}5$ enthalten, gegenüber Lösungen mit dem gleichen Gehalt von $HClO_4$ und $NaClO_4$ verfolgt. Die kleineren freien Säurewerte, in Gegenwart des Liganden, beweisen das Bestehen der Form LH_3^+ und gestatten die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $H_3L^+ \rightleftharpoons H_2L + H^+$. Zwecks Verarbeitung der Versuchsergebnisse haben wir uns einer mit der Bildungsfunktion analogen Funktion bedient, die in folgenden mit f bezeichnet wird.

---

[5] K. Suzuki und K. Yamasaki, Symposium on Chemistry of Coordinates Compounds Agra 1959, S. 74.

[6] A. Young und T. R. Sweet, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 800 (1958).

Der Ausdruck der Gesamtkonzentration des Liganden in Lösung: $[L]_0 = [L^{2-}] + [LH^-] + [LH_2] + [LH_3^+]$ und der Gesamtacidität: $[H]_0 = [H^+] + 3[LH_3^+] + 2[LH_2] + [LH^-]$ wo die Werte von $[L^{2-}]$ und $[LH^-]$ in Gegenwart eines Säureüberschusses unbeträchtlich sind ergibt:

$$f = ([H]_0 - [H^+])/[L]_0 = (3[LH_3^+] + 2[LH_2])/([LH_2] + [LH_3])$$

Ersetzt man $[LH_2]$ und $[LH_3^+]$ in Abhängigkeit von den globalen Bildungskonstanten k_2 bzw. k_3, ($k_2 = [LH_2]/[L^{2-}]\cdot[H^+]^2$; $k_3 = [LH_3^+]/[L^{2-}]\cdot[H^+]^3$), so erhält man $f = (3[H^+]k_3 + 2k_2)/([H^+]k_3 + k_2)$.

Geht man zu einer neuen Funktion über $f' = (f-2)/[H^+]$ so erhält man

$$f' = \frac{([H]_0 - [H^+])/[L]_0 - 2}{[H^+]} = k_3/([H^+]k_3 + k_2)$$

Untersucht man den Ausdruck für f', so ergibt sich, wenn $[H^+] \to 0$, $f' \to k_3/k_2$, wobei dieses Verhältnis als K_3 bezeichnet wird, welche die Gleichgewichtskonstante der Reaktion: $H_2L + H^+ \rightleftharpoons H_3L^+$ ist. In der Funktion f' bedeutet $[H]_0$ die Konzentration der hinzugefügten Perchlorsäure, $[H^+]$ hingegen die aus einer graphischen Darstellung $[H]_0-pH$ erhaltene Gleichgewichtskonzentration der Protonen. Mit Hilfe der Versuchsergebnisse wurde eine Kurve für f' in Abhängigkeit von $[H^+]$ dargestellt (Abb. 3).

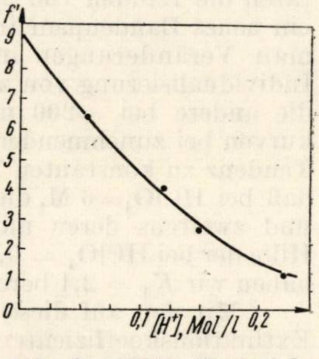


Abb. 3. — Die Werte der Funktion f' für verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen von H^+.

Daraus ist ersichtlich, daß die Ordinate im Koordinatenanfangspunkt gleich 9 ist, was dem Wert der Konstanten K_3 entspricht. Mit diesem Wert der Konstanten K_3 und mit den Werten $K_2 = 3\cdot10^3$ und $K_1 = 10^{5\,5}$ wurden die molaren Extinktionskoeffizenten der Gleichgewichtsformen aus den bei einem pH-Wert $= 9$; 5; $3{,}5$; und 1 erhaltenen Spektralkurven berechnet. Die von uns berechneten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen für ein pH-Bereich >1. Die Tatsache, daß bei größerer Acidität als 10^{-1} M, die aus den obigen Gleichgewichtskonstanten und molaren Extinktionskoeffizienten berechneten Kurven nicht mehr mit den Versuchsergebnissen übereinstimmen, hat uns zur Hypothese über das Bestehen noch einer protonierten Form H_4L^{2+} geführt. Um die Existenz dieser Form zu beweisen, haben wir die Spektralkurven einiger Lösungen von größerer Acidität dargestellt, deren Werte zwischen 0,1 – 6 M $HClO_4$ lagen.

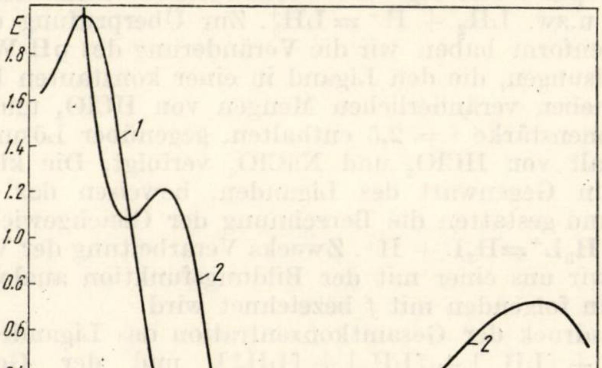


Abb. 4. — Spektralkurven der [PhGC] = 10^{-3} M. (d=0,2 cm) in Gegenwart von: *1*, [$HClO_4$] = 6M; *2*, [$HClO_4$] = 0,1 M.

Die bei großen Aciditäten gefundenen Spektralkurven haben einen grundsätzlich verschiedenen Verlauf gegenüber den bei pH = 1 – 10 erhaltenen (Abb. 4).

Wie aus Abbildung 4 ersichtlich, verschwinden bei großen Aciditäten die Banden von 248 – 251,5 mμ und 329 – 344 mμ und es erscheint ein neues Bandenpaar im Bereiche 270 – 280 mμ. Gleichzeitig bemerkt man Veränderungen im Bereich der Bande III ($\lambda < 225$ mμ), durch die Individualisierung von zwei Banden, von denen sich die eine bei 229 und die andere bei ~ 200 mμ befindet. Die Fortentwicklung der Spektralkurven bei zunehmender Acidität zwischen 0,1 und 6 M $HClO_4$, zeigt eine Tendenz zu konstanten Werten, was uns erlaubt hat erstens anzunehmen, daß bei $HClO_4 = 6$ M, die einzige in Lösung befindliche Form H_4L^{2+} wäre und zweitens deren molare Extinktionskoeffizienten zu berechnen. Mit Hilfe der bei $HClO_4$ = 0,5 – 4 M aus den Spektralkurven erhaltenen Werten haben wir $K_4 = 2{,}4$ berechnet.

Mit den auf diese Weise gefundenen Daten haben wir die molaren Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Formen wieder berechnet, wobei wir die Werte aus Abbildung 5 erhalten haben.

Zur Überprüfung der erhaltenen Ergebnisse haben wir die Spektralkurve des in einer Lösung von ($HClO_4$) 2 M befindlichen Liganden, sowie die Veränderung der Extinktion mit der Acidität für λ = 250 mμ berechnet und dargestellt.

Die gute Übereinstimmung zwischen Berechnungen und Versuchen bestätigt die Richtigkeit unserer Voraussetzungen.

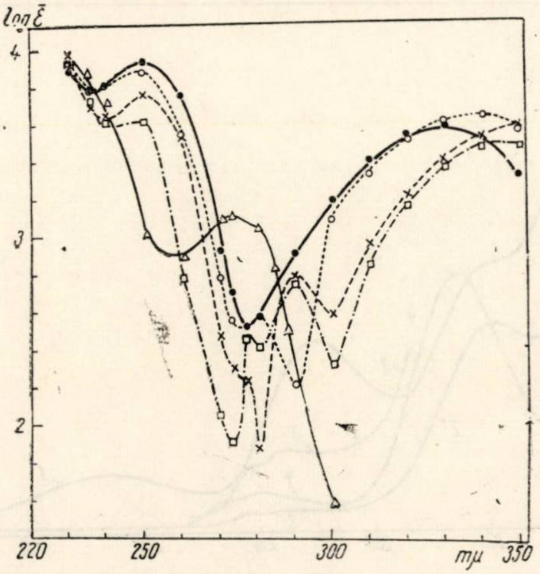


Abb. 5. — Absorptionsspektrum von : L^{2-}(• • •—) ; LH^{-}(× × × — — —) ; LH_2(○○○ • • •) ; LH_3^{+}(□ □ □ —·—) und LH_4^{2+}(△△△ ——).

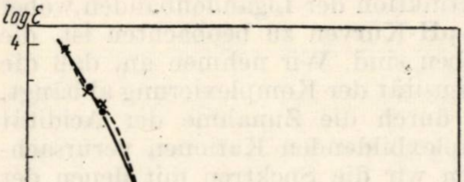


Abb. 6. — Spektralkurve des Liganden bei $[HClO_4] = 2$ M (••• experimentell ; ××× berechnet)

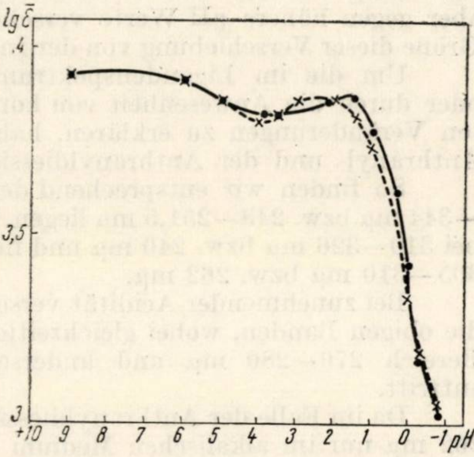


Abb. 7. — Veränderung der Extinktion des Liganden mit dem pH-Wert bei λ = 250 mμ (•••experimentell ; ×× berechnet)

Revue Roumaine de Chimie, 12, 553 – 559 (1967)

Das Vorhandensein in der Lösung von Kationen neben dem Ligand, mit denen dieser Komplexverbindungen bildet (Fe^{3+}, Cu^{2+}), verursacht im Ligandenspektrum Veränderungen derselben Art wie die durch Zunahme der Acidität hervorgerufenen. Die Anwesenheit von komplexbildenden Kationen bewirkt eine Abnahme der Extinktion der Ligandenbanden, wobei ein analoger Verlauf der Extinktions-pH-Kurven zu beobachten ist, die aber gegen höhere pH-Werte verschoben sind. Wir nehmen an, daß die Größe dieser Verschiebung von der Intensität der Komplexierung abhängt.

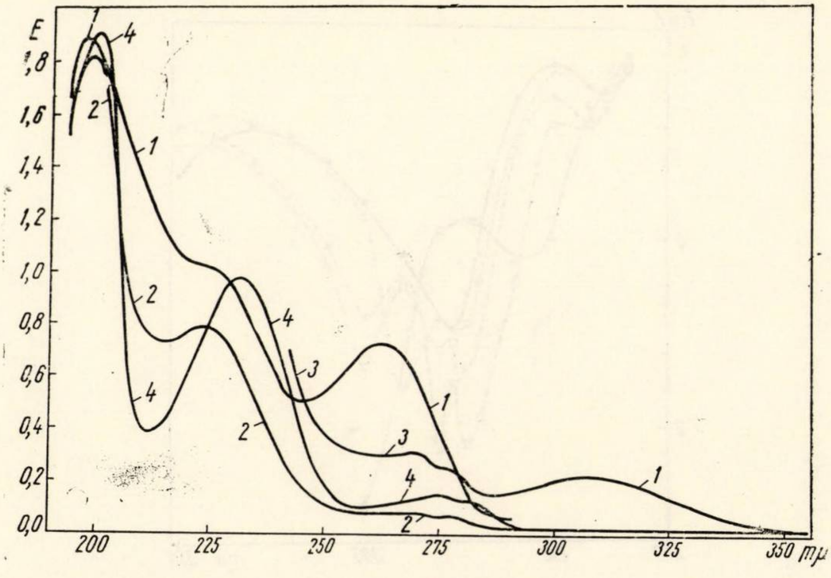


Abb. 8. — Spektren der Anthranyldiessigsäure; [ANDA] $= 10^{-4}$ M; *1.* pH = 11,4; *d* = 1 cm; *2* pH = 7,7; *d* = 1 cm; *3.* pH = 7,7; *d* = 4 cm; *4.* $[HClO_4] = 6$ M; *d* = 1 cm.

Um die im Ligandenspektrum durch die Zunahme der Acidität oder durch die Anwesenheit von komplexbildenden Kationen verursachten Veränderungen zu erklären, haben wir die Spektren mit denen der Anthranyl- und der Anthranyldiessigsäure verglichen (Abb. 8).

So finden wir entsprechend den PhGC-Banden die zwischen 329—344 mμ bzw. 248—251,5 mμ liegen, im Falle der Anthranylsäure, Banden bei 310—326 mμ bzw. 240 mμ und im Falle der Anthranyldiessigsäure bei 305—310 mμ bzw. 262 mμ.

Bei zunehmender Acidität verschwinden bei allen diesen drei Säuren die obigen Banden, wobei gleichzeitig einerseits ein neues Bandenpaar im Bereich 270—280 mμ und anderseits eine Bande bei 225—230 mμ auftritt.

Da im Falle der Anthranyldiessigsäure die Banden bei 305—310 bzw. 262 mμ nur im alkalischen Medium (pH$>$9) auftreten, kennzeichnen sie einen trikoordinierten aminischen Stickstoff. Die Zunahme der Acidität (pH = 7,7) verursacht in deren Spektrum Veränderungen, die im Spektrum der anderen Verbindungen nur bei viel größeren Aciditäten auftreten.

Diese Sachlage kann durch die Annahme erklärt werden, daß im Falle der Anthranyldiessigsäure das erste Proton sich dem Stickstoff additioniert, welcher auf diese Art tetrakoordiniert wird, während beim PhCC die Protonierung in der ersten Etappe bei den Carboxylgruppen stattfindet. Diese Erklärung stimmt mit der von Lumme [7] überein, die dieser bezüglich der Anthranylsäure gibt.

Die Tetrakoordinierung des Stickstoffatoms durch Protonen oder durch Komplexierung muß zu Spektren führen, die denen der Anthranyldiessigsäure bei einem $pH \leqslant 7{,}7$ analog sind. Die von uns aufgezeigten Versuchsergebnisse sind in völliger Übereinstimmung mit dieser Voraussicht. Wir möchten erwähnen, daß dieselben Schlußfolgerungen sich auch aus den Arbeiten von Lumme [8] über die Cu- und Zn-Komplexe mit Anthranylsäure ergeben.

Die in der vorliegenden Arbeit angeführten Spektralbestimmungen wurden mit einem Spektralphotometer UNICAM SP 800 mit automatischer Registrierung und die pH-Messungen mit Hilfe eines pH-Meßgerätes MV 11 mit Glaselektrode durchgeführt.

Das Reagens, die Phenylglycin-orthocarbonsäure wurde von uns präpariert und durch wiederholte Rekristallisation aus Methylalkohol gereinigt.

---

[7] P. O. Lumme, *Suomen Kem. B*, **30**, 176 (1957).
[8] P. O. Lumme, *Suomen Kem. B*, **33**, 85 (1960).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 561 – 567 (1967)

ABSORPTIONS- UND REFLEXIONSSPEKTREN VON 3,6-DICHLOR-2,5-DIARYLAMINO-1,4-BENZOCHINONEN

A. BALINT, A. DEMIAN und J. REICHEL

aus dem Laboratorium für Farbstoffe und Zwischenprodukte der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien, Wissenschaftliche Forschungsstelle, Timişoara, Bd. Mihai Viteazul, 24

Eingegangen am 17. November 1966

Es wurde die Reaktion des 4-Aminophthalimids mit dem 2, 3, 5, 6-Tetrachlor-1,4-benzochinon untersucht und anschliessend die aufgenommenen Absorptionsspektren von substituierten 3,6-Dichlor-2,5-diarylamino-1,4-benzochinonen in konzentrierter Schwefelsäure, sowie deren Reflexionsspektren, einem vergleichenden Studium unterzogen.

EINLEITUNG

In einer vorangehenden Arbeit[1] berichteten wir über die Ergebnisse unserer Untersuchungen betreffend die UV/S- und UR-Spektren von substituierten 3,6-Dichlor-2,5-diarylamino-1,4-benzochinonen in organischen Solventien, als Beitrag zur Klärung der Struktur dieser Klasse von Verbindungen, sowie zur Fortsetzung von früheren eigenen Arbeiten[2] auf diesem Gebiet.

Inzwischen erhielten wir auch von einer Veröffentlichung[3] Kenntnis, über den Einfluß von Substituenten auf die Elektronen- und Schwingungsspektren von Aminochinonen, in welcher eine Anzahl von mit aliphatischen Resten substituierten 2,5-Diamino- und 2,3,5,6-Tetraamino-1,4-benzochinonen untersucht werden.

Zur weiteren Charakterisierung der Zusammenhänge zwischen Farbe und Struktur in der Reihe der 2,5-Diarylamino-1,4-benzochinone, sahen wir uns veranlaßt, die Absorptionsspektren der Verbindungen auch in konzentrierter Schwefelsäure, sowie deren Reflexionsspektren aufzunehmen, unter Heranziehung auch der di-arylaminierten Verbindung die sich durch die Einwirkung des 4-Aminophthalimids auf das 2,3,5,6-Tetrachlor-

---

[1] J. Reichel und A. Balint, „Festschrift Raluca Ripan", Ed. Acad., Bukarest, 1966, S. 471.

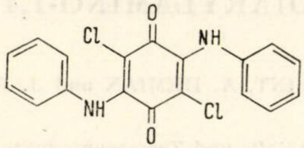
[2] J. Reichel und A. Balint, *Rev. Chim., Acad. R.P.R.*, 6, 349, (1961).

[3] K. Wallenfels und W. Draber, *Tetrahedron*, 20, 1889 (1964).

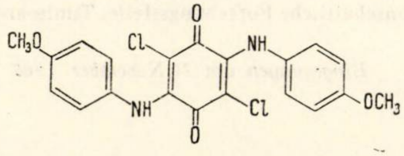
1,4-benzochinon ergab. Diese Verbindung, sowie das sich davon ableitende Dioxazinderivat, interessierte uns hauptsächlich wegen der fluorescierenden Eigenschaften des 4-Aminophthalimids.

Tabelle 1

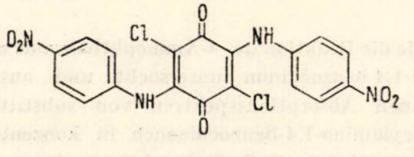
1)



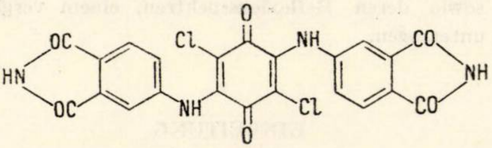
2)



3)



4)



PRÄPARATIVE ASPEKTE

Die spektroskopisch untersuchten Substanzen wurden in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Synthese und Reinigung der Substanzen 1, 2 und 3 haben wir bereits beschrieben.[1]

Die Verbindung 4, und zwar *3,6-Dichlor-2,5-di(3',4'-phthalimidophenylamin)-1,4-Benzochinon*, $C_{22}H_{10}O_6N_4Cl_2$, ist neu und wurde durch die Einwirkung von 4-Aminophthalimid auf das 2,3,5,6-Tetrachlorbenzochinon in siedendem Eisessig auf dem Rückfluß hergestellt. Die Substanz ließ sich leicht reinigen, durch die Entfernung von Nebenprodukten mit organischen Lösungsmitteln.

Die Verbindung stellt eine gelbbraune mikrokristallinische Substanz dar, die in organischen Solventien unlöslich ist, sich jedoch in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löst. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt über 360°; die thermomikroanalytische Bestimmung des Eutektikums mit Phenolphthalein ergab im Koflerblock (bei 4° Temperaturerhöhung die Minute) 261,5—262°.

Analyse : für $C_{22}H_{10}O_6N_4Cl_2$, *ber.* : N 11,26 %
gef. : N 10,30 ; 10,39 ; 10, 35 %

Zu einer Dispersion von 15 g 4-Aminophthalimid in 200 ml Eisessig werden 10 g Chloranil zugemischt und anschließend 24 Stunden auf dem Rückfluß erhitzt, heiß filtriert und der Filterrückstand mit heißem Eisessig, dann mit Äthanol, Aceton und Äther gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde das Präparat erneut mit 200 ml siedendem Eisessig und den erwähnten Solventien behandelt. Ausbeute : 16 g Substanz (= 80 % d. Th.)

Die Synthese ließ sich auch in anderen Lösungsmitteln (in Äthanol, Methanol, Aceton, Dimethylformamid und Dioxan) durchführen. Die Ausbeuten waren jedoch wesentlich kleiner. In hochsiedenden Lösungsmitteln (wie Nitrobenzol und Trichlorbenzol) erfolgte zum Teil gleichzeitig der Ringschluß zum Dioxazinderivat.

ABSORPTIONSSPEKTREN

Die Absorptionsspektren der Verbindungen 1, 2 und 3 in organischen Lösungsmitteln haben, wir bereits früher aufgenommen und charakterisiert.[1]

Mit Rücksicht auf die bereits erwähnte Veröffentlichung[3] betreffend ein verwandtes Gebiet, fassen wir die Ergebnisse kurz zusammen.

Wir untersuchten[1] die Struktur von 2,5-Di-arylamino-3,6-dichlor-1,4-benzochinonen aufgrund ihrer UV/S- und IR-Spektren. Die *Absorptionsspektren* in Dioxan wurden als typisch angesehen. — Durch die Phenylierung der Amingruppen im 2,5-Diamino-3,6-dichlor-1,4-benzochinon, wird die K-Bande eindrucksvoll nach längeren Wellen verschoben [von 330 mμ (4,44) auf 390 mμ (4,20)]. Dieser Effekt kann nur der Erweiterung der Konjugation um dem aromatischen Kern zugeschrieben werden. Auch die B-Bande verschiebt sich ein wenig bathochrom, unter gleichzeitig starkem Ansteigen der Absorptionsintensität [von 500 mμ (2,4) auf 520 mμ (2,83)]. Donator- und Akzeptorgruppen in den *para*-Stellungen der Phenylkerne bewirken nur mäßige Verschiebungen der Maxima nach längeren Wellen; sie geben aber zum Auftreten einer intensiven Schulter um 310—340 mμ Anlaß (wir nannten sie die β-Bande). Donatorgruppen lassen außerdem bei 265—270 mμ ein intensives Maximum erscheinen (der α-Bande der Anilinbande entsprechend), während im Falle der *para*-ständigen Nitrogruppen diese Bande bei 340 mμ auftritt (der *para*-Nitranilingruppierung entsprechend). Die *Schwingungsspektren* derselben Verbindungen wurden in Nujol- und Hexachlorbutadien-Emulsionen aufgenommen. Sowohl die C = O-Bande (von 1615 cm^{-1} auf 1575 cm^{-1} und von 1670 cm^{-1} auf 1650 cm^{-1}), als auch die C=C-Bande (von 1522 cm^{-1} auf 1480—1515 cm^{-1}) erleiden durch die Phenylierung der Amingruppen Verlagerungen nach kleineren Wellenzahlen, unter gleichzeitig starkem Ansteigen der Intensität. Diese Hauptmerkmale weisen auf eine kräftige Konjugation der C=O-Gruppen mit den C=C-Doppelbindungen hin — Donatorgruppen in den *para*-Stellungen der Phenylkerne üben auf die Schwingungen keinen wichtigen Einfluß aus. Die 1,4-Benzochinon-Skelettbande um 1110 cm^{-1} bleibt für alle Verbindungen erhalten.

Hinsichtlich der *Struktur* der 2,5-Diarylamino-3,6-dichlor-1,4-benzochinone, ließ sich das allgemeine Ergebnis der spektroskopischen Untersuchungen zusammenfassen in der Feststellung, wonach die -NH-Gruppen sich gleichzeitig sowohl mit den Karbonylgruppen des Chloranilanteils, als auch mit den aromatischen Kernen konjugiert, ohne jedoch die durchgehende Konjugation des ganzen Systems über die -NH-Gruppe hinweg zu fördern, wobei die Beteiligung der -NH-Gruppen nach beiden Richtungen abgestuft wird durch den Einfluß der Substituenten in den Randkomponenten. Auf ein ähnliches Verhalten der -NH-Gruppe konnten wir schon früher in einem verwandten Zusammenhang hinweisen. Unter Berücksichtigung aller Aspekte und unter Anlehnung an eine Darstellung von W. A. Ismailsky und K. A. Nuridshinian in einem anderen Zusammenhang, ließ sich ein suggestives Bild entwerfen, wobei die einzelnen chromophoren Gruppierungen des Systems, darunter auch die *ausschlaggebende Chromophorgruppe O=C-C-NH-*, durch Vektoren dargestellt wurden, ein Bild das auch die recht begrenzten Möglichkeiten zur gegenseitigen Beeinflussung der einzelnen chromophoren Gruppen gut zum Ausdruck zu bringen vermag. Wir hoben schließlich hervor, daß die mangelnde Bereitschaft zur durchgehenden Konjugation wahrscheinlich auch einer gewissen sterischen Behinderung der vollkommen koplanaren Einstellung des Moleküls zuzuschreiben sei, infolge der gegenseitigen räumlichen Störung der O-Atome der Karbonylgruppen und der *ortho*-ständigen H-Atome der Phenylkerne, wie dies auch aus einer graphischen Darstellung ersichtlich war.

In der bereits erwähnten küzlichen Veröffentlichung[3] von K. Wellenfels und W. Draber, wird die Struktur von 2,5-Dialkylamino-3,6-dihalogen-1,4-benzochinonen nebst 2,3,5,6-Tetraaminochinonen, untersucht, ebenfalls aufgrund ihrer UV/S- und IR-Spektren. Die *Absorptionsspektren* wurden in Glykolmonomethyläther registriert. In fast allen Fällen wurden zwischen 210—650 mμ auch hier drei Maxima unterschieden. Da Alkylierung von Amingruppen vorliegt, kommen hier resonanztheoretische Erwägungen nicht in Frage. Der Einfluß der aliphatischen Substituenten auf die Elektronenspektren ließ sich als sterischer Effekt deuten. Andere Effekte sollen hier nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die *Schwingungsspektren* erwiesen die untersuchten Verbindungen als echte Chinone, mit der zu erwartenden Verschiebung der C=O- und C=C-Banden nach niedrigeren Frequenzen. In den alkylierten Aminochinonen konnten intramolekulare H-Bindungen nachgewiesen werden.

Als Ergebnis ihrer Untersuchungen betreffend die *Struktur* der 2,5-Dialkylamino-3,6-dihalogen-1,4-benzochinone, heben die Autoren hervor, daß es sich hierbei um eine Verbindungsklasse handelt, bei der sterische Hinderung eine bathochrome Verschiebung (der zweiten Bande), d.h. eine Herabsetzung der Anregungsenergie hervorruft ... dadurch daß die Energie des Grundzustandes durch sterische Einflüsse stärker angehoben wird, als die des angeregten Zustandes, so daß sich eine Abnahme der Übergangsenergie ergibt. Die *Gruppierung* $O{=}C{-}C{=}C{-}N$ wird als die hauptsächliche chromophore Gruppe angesehen. In diesen Chinonen stabilisieren intramolekulare H-Brücken die koplanare Einstellung der Bindungen an den H-Atomen.

Die Verbindung 2,5-di-Phenylamin-3,6-dichlor-1,4-benzochinon wurde in beiden Veröffentlichungen untersucht. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse ergibt folgendes Bild :

UV/S-Spektrum	*in Dioxan*[1]	*in Glykolomonomethyläther*[3]
	520 mμ (log ε = 2.84)	548 mμ ($\varepsilon.10^{-2}$ = 7.0)
	390 „ („ = 4.22)	391 „ ($\varepsilon.10^{-4}$ = 1.68)
	270 „ („ = 4.20)	268 „ ($\varepsilon.10^{-4}$ = 1.6)
IR-Spektrum	*in Nujol*[1]	*KBr-Preßlinge*[3]
(C=O)	1575 cm^{-1}	
	1650 „	1656 cm^{-1}
(C=C)	1480 cm^{-1}	1568 cm^{-1}
	1505 „	a 1496 cm^{-1}
		b 1453 „

Um weitere Einblicke zu gewinnen, bestimmten wir nun die Absorptionswerte der Verbindungen 1—4 auch in konzentrierter Schwefelsäure (Abb. 1 und Tabelle 2), zum Teil auch wegen der verschiedenen Lösungsfarben der erwähnten Substanzen in diesem Solvent.

Die Spektren wurden mit einem Spektralphotometer Unicam SP 800 registriert. Die Stärke der Schwefelsäure war 96 %-ig, die Konzentration der spektrophotometrierten Proben 3.10^{-5} Mol/1, die Schichtdicke stets 20 mm.

Wie man sieht, unterscheidet sich der Absorptionsverlauf der Verbindungen 1—4 in konzentrierter Schwefelsäure wesentlich von dem in organischen Solventien, sowohl in Hinsicht auf die Lage und Intensität der Maxima, als auch insbesondere auf den Einfluß der *para*-ständigen Substituenten in den Phenylkernen auf die Absorption.

Beim Vergleich der in Schwefelsäure aufgenommenen Spektren untereinander fällt zunächst, gegenüber der nichtsubstituierten Verbindung 1, die sehr starke bathochrome Verlagerung des Maximums ($\Delta\lambda_{max}$ = = + 65 mμ) im sichtbaren Bereich unter dem Einfluß der Donatorgruppe $-OCH_3$ (Verbindung 2) auf, sowie der große Intensitätsverlust im ultravioletten Gebiet. Gleichzeitig lassen die in Zeit nacheinander registrierten Spektren derselben Lösungen Anzeichen von Zersetzungserscheinungen erkennen, insbesondere im Gebiet über 575 mμ.

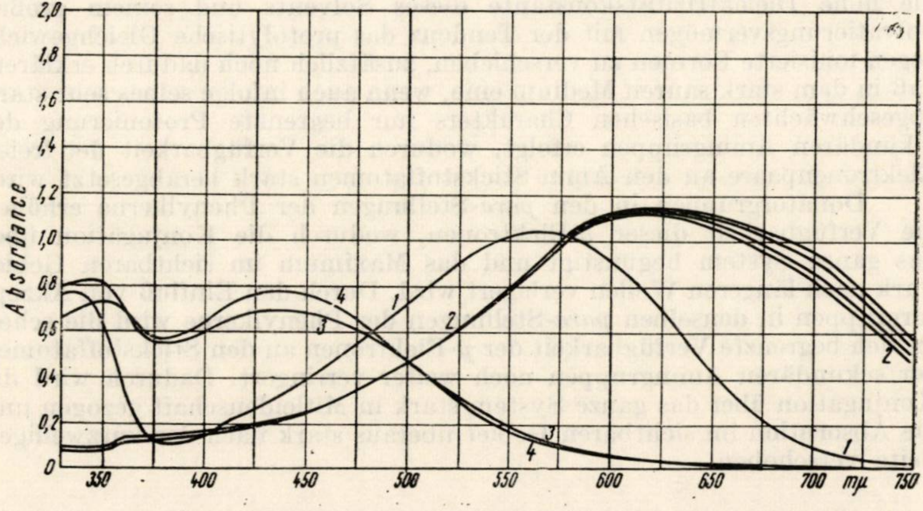


Abb. 1. — Absorptionsspektren der Verbindungen 1—4 in konz. Schwefelsäure (96 %-ig.).

Tabelle 2

Verbindung	λ max in mμ und (log ε)		Farbe der Lösungen
	im ultravioletten Gebiet	im sichtbaren Gebiet	
1.	343 (4,11)	565 (4.24)	violett
2.	360 (schwach)	630 (4.28)	blau
3.	348 (4,13)	440 (4.07)	gelbbraun
4,	352 (4,08)	440 (4.11)	gelbbraun

Der Einfluß von Akzeptorgruppen (Verbindungen 3 und 4) auf die Absorption ist gänzlich verschieden, indem sie kräftige hypsochrome Verlagerungen der sichtbaren Maxima ($\Delta \lambda_{max} = - 125$ mμ) bewirken und gleichzeitig die Absorptionsintensität ein wenig herabsetzen. Der Absorptionsverlauf der Verbindungen 3 (mit $-NO_2$-Gruppe) und 4 (mit $-CONH$-Gruppe) weist übrigens sehr weitgehende Ähnlichkeiten auf.

Alle diese spektrophotometrisch registrierten Erscheinungen stimmen auch mit den Farbnuancen der schwefelsäuren Lösungen der Substanzen 1—4 überein.

Die Eigenheiten der Lichtabsorption der 2,5-Diarylamin-3,6-dichlor-4,1-benzochinone in konzentrierter Schwefelsäure, lassen sich, außer durch die hohe Dielektrizitätskonstante dieses Solvents und seinem großen Solvatierungsvermögen mit der Tendenz das protolytische Gleichgewicht gegen ionisierte Formen zu verschieben, zusätzlich noch dadurch erklären, daß in dem stark sauren Medium eine, wenn auch infolge seines sehr stark abgeschwächten basischen Charakters nur begrenzte Protonierung der sekundären Amingruppen erfolgt, wodurch die Verfügbarkeit der freien Elektronenpaare an den Amin-Stickstoffatomen stark herabgesetzt wird.

Donatorgruppen in den *para*-Stellungen der Phenylkerne erhöhen die Verfügbarkeit dieser *p*-Elektronen, wodurch die Konjugation über das ganze System begünstigt und das Maximum im sichtbaren Gebiet stark nach längeren Wellen verlagert wird. Durch den Einfluß von Akzeptorgruppen in denselben *para*-Stellungen der Phenylkerne wird die schon an sich begrenzte Verfügbarkeit der *p*-Elektronen an den Stickstoffatomen der sekundären Amingruppen noch weiter verringert. Dadurch wird die Konjugation über das ganze System stark in Mitleidenschaft gezogen und die Absorption im sichtbaren Gebiet überaus stark nach der kurzwelligen Seite verschoben.

REFLEXIONSSPEKTREN

Diese Spektren wurden aufgenommen, um die rötlichbraune Eigenfarbe[4] der kristallisierten Substanzen 1—4 näher zu charakterisieren.

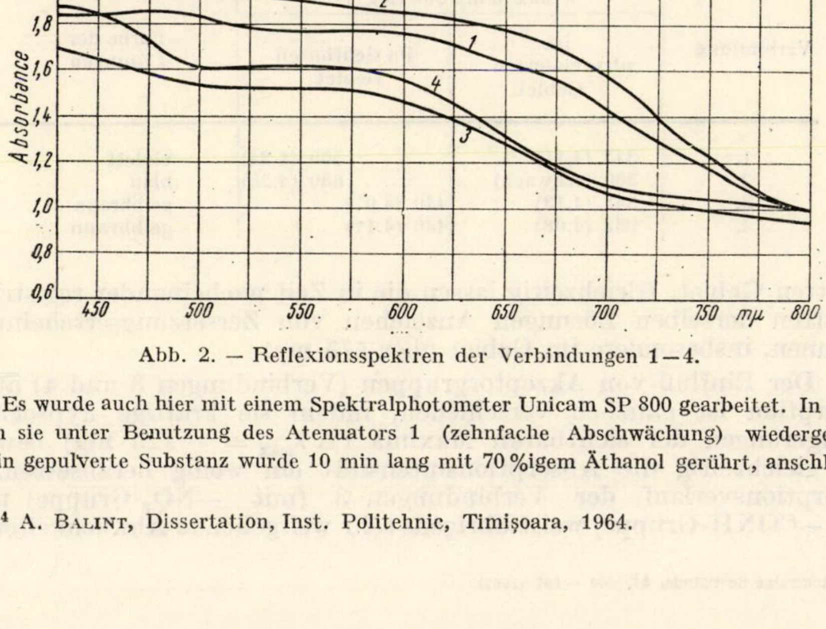


Abb. 2. — Reflexionsspektren der Verbindungen 1—4.

Es wurde auch hier mit einem Spektralphotometer Unicam SP 800 gearbeitet. In Abb. 2 werden sie unter Benutzung des Atenuators 1 (zehnfache Abschwächung) wiedergegeben. Die fein gepulverte Substanz wurde 10 min lang mit 70 %igem Äthanol gerührt, anschließend auf Lamellen gebracht, eine Std. an der Luft und schließlich bei 110° im Vakuumschrank getrocknet.

---

[4] A. Balint, Dissertation, Inst. Politehnic, Timişoara, 1964.

Wie die Gegenüberstellung ergibt, verlaufen die vier Reflexionskurven im allgemeinen unter sich ähnlich, mit abfallender Intensität von den kleineren gegen größere Wellenlängen. Der Einfluß der *para*-ständigen Substituenten in den Phenylkernen wirkt sich hauptsächlich auf die differenzierte Intensität der Reflexion aus. Donatorgruppen (Verbindung 2) bewirken Zunahme der Reflexionsintensität, während Akzeptorgruppen (Verbindungen 3 und 4), insbesondere die Nitrogruppe, dieselbe herabsetzen.

Trotz der Verschiedenheit der Substituenten lassen sich hinsichtlich der Lage der Reflexion keine nennenswerten Verschiedenheiten erkennen. Hieraus ergibt sich, daß äußere Faktoren, vor allem die physikalische Beschaffenheit der Kristalle, auf die Reflexion und die Eigenfarbe dieser Verbindungen einen besonders wichtigen Einfluß haben.

ERGEBNISSE

Während *para*-ständige Substituenten in den aromatischen Resten der untersuchten 2,5-Diarylamin-3,6-dichlor-1,4-benzochinone, in organischen Solventien nur einen recht geringen Einfluß auf den Verlauf der Absorptionkurven ausüben,[1] ergeben sich in konzentrierter Schwefelsäure bedeutende Veränderungen des Absorptionsbildes, sowohl in Hinsicht auf die Lage und Intensität der Maxima, als auch insbesondere betreffend den Einfluß der Substituenten auf die Absorption.

Diese Eigenheiten lassen sich, außer durch die hohe Dielektrizitätskonstante des Solventen und seinem hohen Solvatierungsvermögen mit der Tendenz das protolytische Gleichgewicht gegen ionisierte Formen zu verschieben, zusätzlich noch dadurch erklären, daß in dem stark sauren Medium eine, wenn auch infolge seines sehr stark abgeschwächten basischen Charakters nur begrenzte Protonierung der sekundären Amingruppen erfolgt. Donatorgruppen in den *para*-Stellungen der Phenylkerne erhöhen die Verfügbarkeit der *p*-Elektronen, wodurch die Konjugation über das ganze System begünstigt und das Maximum im sichtbaren Gebiet stark nach längeren Wellen verlagert wird. Akzeptorgruppen in denselben Positionen ergeben entgegensetzte Wirkungen und als Folgerung wird die Absorption überaus stark nach der kurzwelligen Seite verschoben.

Der Verlauf der Reflexionsspektren der untersuchten Verbindungen ist unter sich ähnlich, wobei der Einfluß der *para*-ständigen Substituenten in den Phenylkernen sich hauptsächlich auf die differenzierte Intensität der Reflexion auswirkt, während sich hinsichtlich der Lage der Reflexion keine nennenswerten Verschiedenheiten erkennen lassen. Hieraus ergibt sich, daß äußere Faktoren, vor allem die physikalische Beschaffenheit der Kristalle, auf die Reflexion und Eigenfarbe dieser Verbindungen einen besonders starken Einfluß ausüben.

auf Leerkörper gebracht, eine Std. an der Luft und anschließend bei 110° im Vakuumschrank getrocknet.

Wie die Gegenüberstellung ergibt, verlaufen die vier Reflexionskurven im allgemeinen unter sich ähnlich, mit abfallender Intensität von den kleineren gegen größere Wellenlängen. Der Einfluß der para-ständigen Substituenten in den Phenylkernen wirkt sich hauptsächlich auf die differenzierte Intensität der Reflexion aus. Donatorgruppen (Verbindung 2) bewirken Zunahme der Reflexionsintensität, während Akzeptorgruppen (Verbindungen 3 und 4), insbesondere die Nitrogruppe, dieselbe herabsetzen.

Trotz der Verschiedenheit der Substituenten lassen sich hinsichtlich der Lage der Reflexion keine nennenswerten Verschiedenheiten erkennen. Hieraus ergibt sich, daß äußere Faktoren, vor allem die physikalische Beschaffenheit der Kristalle, auf die Reflexion und die Eigenfarbe dieser Verbindungen einen besonders wichtigen Einfluß haben.

ERGEBNISSE

Während *para*-ständige Substituenten in den aromatischen Resten der untersuchten 2,5-Diarylamin-3,6-dichlor-1,4-benzochinone in organischen Solventien nur einen recht geringen Einfluß auf den Verlauf der Absorptionskurven ausüben,[1] ergeben sich in konzentrierter Schwefelsäure bedeutende Veränderungen des Absorptionsbildes, sowohl in Hinsicht auf die Lage und Intensität der Maxima, als auch insbesondere betreffend den Einfluß der Substituenten auf die Absorption.

Diese Eigenheiten lassen sich, außer durch die hohe Dielektrizitätskonstante des Solventen und seinem hohen Solvatierungsvermögen mit der Tendenz das prototropische Gleichgewicht gegen ionisierte Formen zu verschieben, zusätzlich noch dadurch erklären, daß in dem stark sauren Medium eine, wenn auch infolge seines sehr stark abgeschwächten basischen Charakters nur begrenzte Protonierung der sekundären Amingruppen erfolgt. Donatorgruppen in den *para*-Stellungen der Phenylkerne erhöhen die Verfügbarkeit der *p*-Elektronen, wodurch die Konjugation über das ganze System begünstigt und das Maximum im sichtbaren Gebiet stark nach längeren Wellen verlagert wird. Akzeptorgruppen in denselben Positionen ergeben entgegengesetzte Wirkungen und als Folgerung wird die Absorption überaus stark nach der kurzwelligen Seite verschoben.

Der Verlauf der Reflexionsspektren der untersuchten Verbindungen ist unter sich ähnlich, wobei der Einfluß der para-ständigen Substituenten in den Phenylkernen sich hauptsächlich auf die differenzierte Intensität der Reflexion auswirkt, während sich hinsichtlich der Lage der Reflexion keine nennenswerten Verschiedenheiten erkennen lassen. Hieraus ergibt sich, daß äußere Faktoren, vor allem die physikalische Beschaffenheit der Kristalle, auf die Reflexion und Eigenfarbe dieser Verbindungen einen besonders starken Einfluß ausüben.

---

[1] Rev. Roumaine de Chimie, [illegible]

Revue Roumaine de Chimie, 12, 569 – 572 (1967)

DIE BESTIMMUNG DES SILBERS(I) MIT KOMPLEXON III DURCH EINE NEUE SUBSTITUTIONSMETHODE UND DOPPELTE TITRATION

CANDIN LITEANU, IOAN AL. CRIŞAN und GERTRUD THEISS

vom Lehrstuhl für Analytische Chemie
der „Babeş-Bolyai" Universität Cluj, str. Arány János, 11

Eingegangen am 10. Dezember 1966

Es wird eine neue Methode zur Bestimmung des Silbers(I) mit Komplexon III gegeben, welche sich auf die Substitutionsreaktion zwischen dem Silber(I)-ion und dem Tetracyanocadmium(II)-Komplex, so wie auch auf eine doppelte Titration stützt.

Zur Zeit verwendet man für die komplexonometrische Bestimmung von Silber(I) zwei Arten von Bestimmungen: die direkten Titrationen mit Komplexon III[1,2] und die Substitutionsreaktionen.[3–9] Die Tatsache, daß von den verschiedenen Arten von komplexonometrischen Titrationen in diesem Fall nur zwei angewendet werden konnten, und auch diese in wenigen Varianten, ist in erster Reihe der geringen Stabilität des Silbersalzes der Äthylendiamintetraessigsäure (bezeichnet mit AgY^{3-}) zuzuschreiben, für welche Schwarzenbach und Anderegg[10] $K = 10^{7.32}$ angeben, aber auch den Redoxeigenschaften und der Eigenschaft des Ag^+-Ions Komplexe zu bilden.

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue komplexonometrische Bestimmungsmethode des Silbers(I) beschrieben, welche sich auf ein kurzes theoretisches Studium der Reaktionen:

$$Ni(CN)_4^{2-} + 2\,Ag^+ \rightleftharpoons 2\,Ag(CN)_2^- + Ni^{2+} \qquad (1)$$

$$2\,Cd(CN)_3^- + 3\,Ag^+ \rightleftharpoons 3\,Ag(CN)_2^- + 2\,Cd^{2+} \qquad (2)$$

$$Cd(CN)_4^{2-} + 2\,Ag^+ \rightleftharpoons 2\,Ag(CN)_2^- + Cd^{2+} \qquad (3)$$

---

[1] F. Sierra und C. Sánchez-Pedreno, *Anales real Soc. españ. Fis. Quim., Ser. B*, **56** 5 (1960); *Z. analyt. Chem.*, **178**, 288 (1960); *Chem. Zentr.*, **1964**, 9–1730.

[2] P. Klein und V. Skřivanek, *Chem. průmysl*, **12** (37), 359 (1962).

[3] H. Flaschka und F. Huditz, *Z. analyt. Chem.*, **137**, 104 (1952).

[4] A. M. Amin, *Chemist-Analyst*, **44**, 17 (1955).

[5] S. J. Gedansky und L. Gordon, *Analyt. Chem.*, **29**, 566 (1957).

[6] G. Sjöstedt und L. Gringras, *Chemist-Analyst*, **46**, 58 (1957).

[7] W. Scribner und C. Reilley, *Analyt. Chem.*, **30**, 1452 (1958).

[8] G. Asensi Mora, *Quimica e Industria* (*Bilbao*), **8**, 132 (1961); *Chem. Zentr.*, **1963**, 5962.

[9] S. Komatsu, C. Kitazawa und T. Hatanaka, *Nippon Kagaku Zasshi*, **85**, (7) 435 (1964); *Chem. Abstr.*, **61**, 12627 a (1964).

[10] J. Bjerrum, G. Schwarzenbach und L. G. Sillén, „Stability Constants", The Chemical Society, London, 1957, Part I: Organic Ligands, S. 76.

stützt. Diese Reaktionen sind Substitutionsreaktionen mit einem Reaktanten der Art:

$$mQ_qP_p + rR \rightleftharpoons nP_tR_v + mqQ \tag{4}$$

welcher sich an keinen anderen Gleichgewichten beteiligt, für welche folgende Formel bewiesen wurde,[11] mit deren Hilfe man die Konzentration der Ag$^+$-Ionen beim stöchiometrischen Gleichgewicht der Reaktionen (1)—(4) berechnen kann:

$$[R] = \sqrt[r]{\frac{n^n \cdot q^{mq} \cdot c_0^{n+mq-m} \cdot \beta^{mq+n} \cdot K^m_{Q_qP_p}}{m^n \cdot (1-\beta)^m \cdot K^n_{P_tR_v}}} \tag{5}$$

(In diesem Fall ist $R = Ag^+$). Hier sind:

— β der Umwandlungsgrad der Substanz Q_qP_p in der gegebenen Reaktion,

— c_0 die analytische Anfangskonzentration der Substanz Q_qP_p,

— $K_{Q_qP_p}$ und $K_{P_tR_v}$ die Stabilitätskonstanten.

Wenn man einen Zersetzungsgrad (Umwandlungsgrad) der Cyankomplexe von 99 % ($\beta = 0{,}99$) und 99,9 % ($\beta = 0{,}999$) von Nickel(II) und Cadmium (II) in Betracht zieht, und nimmt man folgende Werte für die Stabilitätskonstanten an: $K_{Ni(CN)_4^{2-}} = 10^{13,75}$,[12] $K_{Cd(CN)_3^-} = 10^{17,73}$, $K_{Cd(CN)_4^{2-}} = 10^{18,36}$,[13] $K_{Ag(CN)_2^-} = 10^{21,06}$,[14] so erhält man nach der Ausführung der Berechnungen die Zahlen, welche in Tabelle 1 angeführt sind.

Tabelle 1

Die Reaktion	c_0	β	
		0,99	0,999
1	10^{-1}	$10^{-13,89}$	$10^{-13,39}$
	10^{-2}	$10^{-14,89}$	$10^{-14,39}$
	10^{-3}	$10^{-15,89}$	$10^{-15,39}$
2	10^{-1}	$10^{-8,89}$	$10^{-8,22}$
	10^{-2}	$10^{-9,89}$	$10^{-9,22}$
	10^{-3}	$10^{-10,89}$	$10^{-10,22}$
3	10^{-1}	$10^{-11,58}$	$10^{-11,08}$
	10^{-2}	$10^{-12,58}$	$10^{-12,08}$
	10^{-3}	$10^{-13,58}$	$10^{-13,08}$

Die Daten aus Tabelle 1 zeigen, daß bei dem Gleichgewicht der Reaktionen (1)—(3) die Konzentration der Silber(I)-Ionen außergewöhnlich klein ist, also sind praktisch alle Silberionen im Komplex gebunden und als solche werden die Cyankomplexe des Nickels(II) und des Cadmiums(II) zersetzt. Diese Ergebnisse bestätigen theoretisch die Methode von Flaschka und Huditz,[3] welche den Substitutionsmethoden mit $Ni(CN)_4^{2-}$ zu Grunde liegt, aber gleichzeitig auch zeigt, daß ebenso gut auch der Komplex $Cd(CN)_4^{2-}$ verwendet werden kann, der den Vorteil hat, daß durch die Zersetzung unter der Einwirkung der Ag^+-Ionen hydratierte farblose Ionen frei werden, also der Äquivalenzpunkt im Vergleich zu der Verwendung von Nickel(II) besser bemerkt werden kann. Auf dieser Grundlage wurde eine neue Bestimmungsmethode des Silbers(I) mit Komplexon III (das Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) ausgearbeitet, welche weiter unten beschrieben wird.

---

[11] C. Liteanu und I. Crişan, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **8**, (2), 113 (1963); *Chem. Abstr.*, **61**, 11600 e(1964); *Chem. Zentr.*, **1966**, 3.

[12] K. Masaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **6**, 233 (1931).

[13] K. Masaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **6**, 60 (1931).

[14] G. Bodländer und W. Eberlein, *Z. anorg. allg. Chem.*, **39**, 197 (1904).

Arbeitsweise. Zu 50—60 ml einer 0,02 M $Cd(NO_3)_2$-Lösung werden 40—50 ml einer 0,08 M NaCN-(oder KCN-) Lösung hinzugegeben, dann wird das nicht komplexierte Cadmium (II) mit einer 0,02 M Komplexon III-Lösung in Anwesenheit von Eriochromschwarz T bis zum Umschlag der Farbe von violett zu blau titriert. Weiterhin wird die Lösung, welche 5—25 mg Silber(I) enthält, hinzugefügt. Als Folge davon wird sich die Lösung von neuem violett färben, dank der Anwesenheit des frei gewordenen Cadmiums(II). Es wird dann weiter Cadmium (II) mit derselben Komplexon III-Lösung wie oben titriert. Die Komplexon III-Lösung, welche zwischen dem ersten und dem zweiten Äquivalenzpunkt verbraucht wird, entspricht dem bestimmten Silber(I), welches nach der Stöchiometrie der Reaktion (3) berechnet wurde.

In Tabelle 2 werden die mit dieser Methode erhaltenen Ergebnisse bei der Bestimmung des Silbers(I) aus einer Reihe von synthetischen Lösungen gegeben.

Tabelle 2

Silber(I), mg			*E*
gegeben	*gefunden*	Differenz	%
21,58	21,68	+0,10	+0,46
21,58	21,51	−0,07	−0,32
21,58	21,59	+0,01	+0,05
16,18	16,20	+0,02	+0,12
16,18	16,29	+0,11	+0,68
16,18	16,06	−0,12	−0,74
10,79	10,75	−0,04	−0,37
10,79	10,62	−0,13	−1,20
10,79	10,93	+0,14	+1,30
5,39	5,40	+0,01	+0,19
5,39	5,35	−0,04	−0,74
5,39	5,44	+0,05	+0,93

Die Daten aus Tabelle 2 zeigen, daß befriedigende Ergebnisse erhalten wurden und daß diese Methode einige Vorteile im Vergleich zur Methode mit $Ni(CN)_4^{2-}$ aufweist, in welcher mögliche Fehlerquellen vorhanden sind, dank der nicht totalen Komplexierung des Ni^{2+} oder des CN^-, eine Tatsache die andererseits auch die Verwendung des synthetisierten $Ni(CN)_4^{2-}$, oder im Falle des Überschusses von CN^- dessen Titration mit Nickel(II)-Salz verlangt. Alle diese Fehlerquellen werden am besten durch die doppelte Titration, welche weiter oben verwendet wurde, ausgeschaltet.

und es ist ersichtlich, daß sie auch im Falle der Anwendung des $Ni(CN)_4^{2-}$-Komplexes sehr gute Ergebnisse zeitigt. Die doppelte Titration hat auch den Vorteil, daß sie die subjektiven Fehler ausschließt, welche bei der Bestimmung des Silbers(I) durch Unter- oder Übertitration auftreten können, weil die Titration bei beiden Äquivalenzpunkten bei demselben Farbton des Indikators angehalten wird.

Es ist ersichtlich, daß auch mit einer Lösung von Tetracyanocadmiat(II), welche vorher hergestellt wurde, gearbeitet werden kann, wie auch im Falle der Verwendung des Tetracyanonickelats(II), es ist aber angenehmer mit einfachen Cadmium(II)-salzlösungen und KCN-Lösungen zu arbeiten.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 573 – 581 (1967)

THE RADIOLYSIS OF THE COMPLEX OXALATES IN AQUEOUS SOLUTIONS

I. KINETICS AND MECHANISM OF THE RADIOLYSIS OF Co-TRISOXALATO-COMPLEX IN AQUEOUS SOLUTION

I. G. MURGULESCU, T. ONCESCU, J. PĂUN and I. MIHALCEA
University of Bucharest, Department of Physical Chemistry, Radiation Chemistry Laboratory, Bd. Republicii 13

Received January 10, 1967

The decomposition of Co-trisoxalato-complex on γ-and β-irradiation was followed. The reaction order and the G-values were calculated. From the influence of some scavengers and dose rate on the rate constant, a mechanism for the complex decomposition is presented. An attempt to estimate the rate constant for the reaction : $[Co(C_2O_4)_3]^{3-} + H \rightarrow [Co(C_2O_4)_2]^{2-} + C_2O_4^{2-} + H^+$, is made.

The radiolysis of complex compounds in aqueous solutions has been the subject but of few investigations. Only in these last years some papers [1] on this topic have been published.

We have chosen the complex oxalates whose thermal and photochemical decomposition has been minutely studied [2,3] in order to complete our knowledge on their decomposition mechanism under the action of various external agents.

During the development of this work, two papers have been published dealing with the radiolysis of Co-trisoxalato-complex in aqueous solution [4,5] without giving any quantitative indications on the kinetics of the radiochemical decomposition.

EXPERIMENTAL

The aqueous solutions of Co-trisoxalato complex were irradiated with γ and β radiations. As γ-ray source 30 Curie Co^{60} was used with a high specific activity of 37 Ci/g.

In a volume of 3.5 ml, the maximum dose rate was 2.7×10^{17} eV/ml.min. As β-ray source we used 1 Curie Sr^{90} with an irradiation area of 3 cm². The maximum dose rate, at 2 mm from the irradiation area was 0.68×10^{17} eV/ml. min. The form of the irradiation cells, shown in figure 1 was chosen in order to get a radiation flux with high efficiency. The dose rate was determined using the ferrous sulfate dosimeter, taking G (Fe^{3+}) as 15.6. The complex was prepared by the Sörensen's method. [6] In aqueous solution it presents two absorption maxima at 420 mμ and 600 mμ. [7]

---

[1] A. Allen and J. Katakis, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1, 315 (1964). G. Hughes and C. Willis, *Discuss. Faraday Soc.*, **36**, 223 (1963).

[2] I. G. Murgulescu, *Bull. Soc. de Sciences de Cluj, Roumanie*, **7**, 193 (1934) ; T. B. Copestake and N. Uri, *Proc. Roy. Soc.*, A. **223**, 252 (1955).

[3] I. G. Murgulescu and T. Oncescu, *Z. für phys. Chem.*, **214**, 238 (1960).

[4] J. H. Baxendale, A. J. Swallow *et al.*, *Nature*, **201**, 4918, 468 (1964).

[5] L. N. Neokladnova and G. A. Shaghisultanova, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **158**, 1379 (1964).

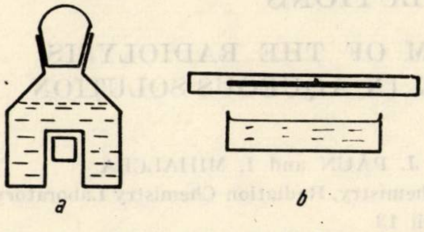


Fig. 1. — Form of the irradiation cells.

We have worked in a concentration range from 2.5×10^{-4} M to 10^{-2} M, in the presence of 2×10^{-3}M potassium oxalate in order to avoid the precipitation of cobaltous oxalate resulting from the reaction. For the preparation of the solutions we used twice distilled water. The variation of the complex concentration in solution was followed spectrophotometrically by measuring the optical density of the irradiated solution at 573 mμ.

RESULTS

On irradiation with γ-rays, at the maximum dose rate, the complex decomposes readily following a zero order kinetic law. The complex concentration decreases linearly with the irradiation dose as it can be seen from figure 2. The reduction yield $G(-[Co(C_2O_3)_3]^{3-})$ increases with the initial solute concentration, as shown in figure 3.

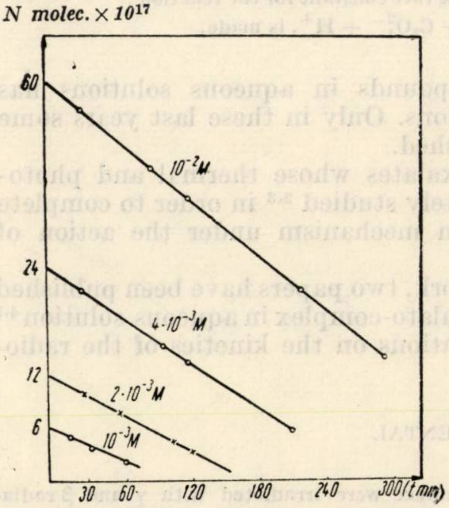


Fig. 2. — Decomposition rate of the Co-trisoxalato-complex at different concentrations.

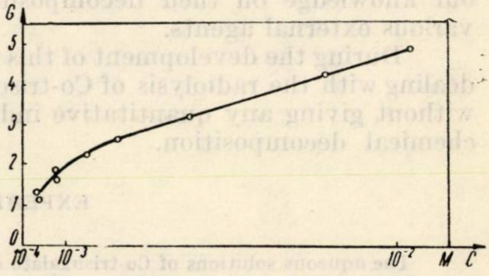


Fig. 3. — Variation of $G(-[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ as a function of solute concentration.

At a concentration higher than 10^{-3} M, a linear increase occurs.

In the presence of glucose, known as an OH scavanger, the decomposition also follows the zero order kinetic law but at a higher rate. By adding substances known as hydrogen atom scavengers, hydrogen peroxide and natrium nitrite the decomposition is slower and does not proceed linearly with the dose (figure 4). In the presence of natrium nitrite at low concentrations, the decomposition follows a zero order kinetic law (figure 5).

---

[6] S. P. L. Sörensen, *Z. anorg. allg. Chem.*, **11**, 1 (1896); Gmelin : **58**, (1932), p. 425.
[7] G. Spacu, I. G. Murgulescu and M. Vancea, *Z. anorg. allg. Chem.*, **220**, 1 (1934).

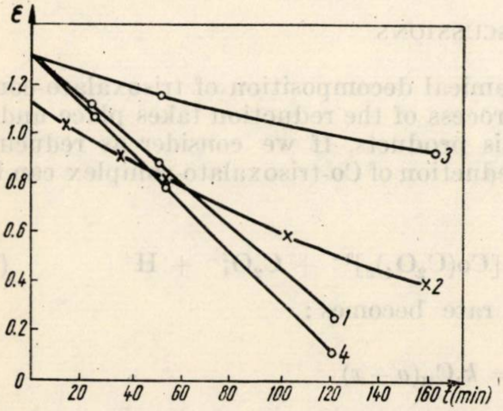


Fig. 4. — Influence of the scavenger on the decomposition rate. *1*, 2×10^{-3}M $K_2C_2O_4$; *2*, 10^{-3} H_2O_2 ; *3*, 10^{-2} M $NaNc_2$; *4*, 10^{-2}M glucose

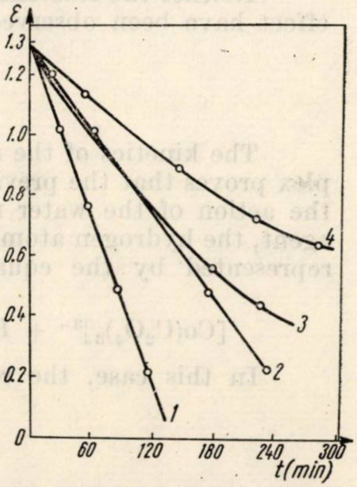


Fig. 5. — Influence of $NaNO_2$ concentration on the decomposition rate. *1*, $2\times10^{-3}K_2C_2O_4$; *2*, 10^{-3}M ; *3*, 2×10^{-3}M ; *4*, 10^{-2}M $NaNO_2$

The dose rate exerts an influence on the radiochemical decomposition. In a range from 0.94×10^{17} eV/cm^3 to 0.12×10^{17} eV/cm^3 the zero order kinetic law is maintained until a certain degree of decomposition is reached afterwards the decomposition of the complex does not proceed linearly with the irradiation dose, as shown in figure 6.

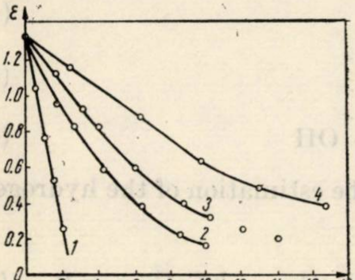


Fig. 6. — Influence of the dose rate on the decomposition rate. *1*, 2.7×10^{17} ; *2*, 0.90×10^{17} ; *3*, 0.48×10^{17} ; *4*, 0.12×10^{17} eV/ml.min

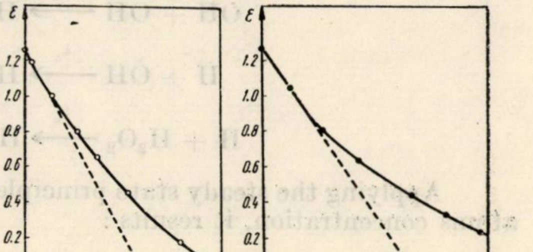


Fig. 7. — Decomposition of Co-trisoxalato complex on β-irradiation.

On irradiation with β-rays at the maximum dose rate, the decomposition proceeds slowly and does not follow a zero order kinetic law (figure 7).

In a temperature range from 15° to 30°, where the thermal decomposition is negligible [3] we observed a slight temperature dependence of the rate constant; thus we have calculated for the activation energy a value of $\simeq 3$ kcal/mole, which is a significant value for reactions between free radicals and molecules.

Neither the existence of an induction period nor of a post irradiation effect have been observed.

DISCUSSIONS

The kinetics of the radiochemical decomposition of trisoxalato-complex proves that the prevailing process of the reduction takes place under the action of the water radiolysis products. If we consider as reducing agent, the hydrogen atoms, the reduction of Co-trisoxalato-complex can be represented by the equation:

$$[Co(C_2O_4)_3]^{3-} + H \xrightarrow{k_1} [Co(C_2O_4)_2]^{2-} + C_2O_4^{2-} + H^+ \qquad (1)$$

In this case, the reaction rate becomes:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_H (a-x)$$

where, *a* is the initial solute concentration and C_H is the hydrogen atom concentration. The remaining quantities have the already known meaning.

In order to estimate the concentration of hydrogen atoms C_H, we must consider the following reactions system for the water radiolysis [8]:

$$H_2O \xrightarrow{k_2} H + OH \qquad (2)$$

$$H + H \xrightarrow{k_3} H_2 \qquad (3)$$

$$OH + OH \xrightarrow{k_4} H_2O_2 \qquad (4)$$

$$H + OH \xrightarrow{k_5} H_2O \qquad (5)$$

$$H + H_2O_2 \xrightarrow{k_6} H_2O + OH \qquad (6)$$

Applying the steady state principle to the estimation of the hydrogen atoms concentration, it results:

$$\frac{dC_H}{dt} = k_2 C_{H_2O} - k_1 C_H (a - x) - k_3 C_H^2 - k_5 \cdot C_H \cdot C_{OH} - k_6 C_H C_{H_2O_2} = 0 \qquad (I)$$

The C_H and C_{OH} concentrations being small enough, we can neglect the C_H^2 and C_{OH}^2 terms; then we obtain

$$C_H = \frac{k_2 C_{H_2O}}{k_1 (a - x) + k_6 C_{H_2O_2}} \qquad (II)$$

---

[8] A. Allen, "Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions", D. van Nostrand Company, Inc., New York, 1961.

At a high dose rate when the reaction occurs within a short time the hydrogen peroxide builds up at a small concentration and the second term from the denominator can be neglected. In this case, the previous equation becomes :

$$C_H = \frac{k_2 C_{H_2O}}{k_1 (a - x)} \tag{III}$$

and the expression of the reaction rate assumes the form :

$$\frac{dx}{dt} = k_2 C_{H_2O} = k_0 \tag{IV}$$

k_0 being a constant for a zero order process, because C_{H_2O} is maintained practically constant the whole time of reaction. The process follows according to a zero order kinetic law. In table 1 the reduction process at an initial solute concentration of 2×10^{-3} M is given.

Table 1

Values of k_0 and G for 2×10^{-3} M $[Co(C_2O_4)_3]K_3$ (Co^{60}-rays) at different irradiation time

t(min)	ε	k_0 (mole/cm³ sec) $\times 10^{10}$	$G(-Co[(C_2O_4)_3K_3])$
0	1.205		
20	1.045	2.20	2.55
40	0.904	2.08	2.61
60	0.748	2.11	2.59
90	0.539	2.06	2.52
120	0.321	2.04	2.54
150	0.117	2.00	2.50
		2.08	2.55

In the second column are listed the values of the measured optical densities. The zero molecular character of the radiochemical reduction is thus fully confirmed. The decomposition yield $G(-[Co(C_2O_4)_3]^{3-})$ is on an average 2.55.

At lower dose rate, when the reaction lasts for a long time the hydrogen peroxide concentration grows to significant values and the second term from the denominator in equation (3) prevails over the first one. In this case, the first term can be neglected and the hydrogen atom concentration takes the value :

$$C_H = \frac{k_2 C_{H_2O}}{k_6 C_{H_2O_2}} \tag{V}$$

At a steady state concentration of the hydrogen peroxide, the expression of the reaction rate becomes :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \frac{k_2 C_{H_2O}}{k_6 C_{H_2O_2}} (a - x) \simeq k_m (a - x) \tag{VI}$$

The chemical reaction follows a first order kinetic law. The phenomen occurs after the complex decomposed up to nearly 50%.

In the presence of hydrogen peroxide or natrium nitrite, the decomposition process follows from the beginning the first order kinetic law as shown in table 2, where the data have been obtained for 10^{-3} M H_2O_2 and 10^{-2} M $NaNO_2$. In table 3 are given the first order rate constant values at a lower dose rate of 0.94×10^{17} eV/cc.min.

Table 2

Values of k_m in the presence of H_2O_2 and $NaNO_2$ for 2×10^{-3} M $[Co(C_2O_4)_3]K_3$. Dose rate 2.7×10^{17} eV/cm³ min

t (min)	$k_m(sec^{-1}) \times 10^5$ $C_{H_2O_2} = 10^{-3}$ M	$k_m(sec^{-1}) \times 10^5$ $C_{NaNO_2} = 10^{-2}$M
20	5.33	—
40	5.26	—
60	5.13	2.00
100	5.36	1.89
150	5.08	1.85
300	—	1.87

Table 3

Values of k_m for 2×10^{-3} M at lower dose rate, 0.94×10^{17} eV/cm³ min

t (hours)	$k_m(sec^{-1}) \times 10^5$
4	2.21
6	2.26
8	2.38
10	2.30

We obtain similar kinetic equations, if we assume that the hydrated electron [9] participates in the reduction of the complex when the following reaction can take place :

$$[Co(C_2O_4)_3]^{3-} + H \xrightarrow{k_1} [Co(C_2O_4)_2]^{2-} + C_2O_4^{2-} + H^+ \tag{1}$$

$$[Co(C_2O_4)_3]^{3-} + e^- \xrightarrow{k_1'} [Co(C_2O_4)_2]^{2-} + C_2O_4^{2-} \tag{1'}$$

$$[Co(C_2O_4)_3]^{3-} + e^{3-}_{aq} \xrightarrow{k_1''} [Co(C_2O_4)_2]^{2-} + C_2O_4^{2-} + H_2O \tag{1''}$$

The decomposition rate of the complex becomes :

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 C_H + k_1' C_{e^-} + k_1'' C_{e_{aq}})(a - x) \tag{I'}$$

where the significance of different quantities is obvious. In order to estimate the intermediate concentrations we shall assume the following reactions system, accepted by numerous scientists [10] :

$$H_2O \xrightarrow{k_7} H_2O^+ + e^- \tag{7}$$

$$e^- + H_2O \xrightarrow{k_8} H_2O^- \tag{8}$$

$$H_2O^- \xrightarrow{k_9} H + OH^- \tag{9}$$

$$H_2O^+ + H_2O \xrightarrow{k_{10}} H_3O^+ + OH \tag{10}$$

---

[9] J. Spinks and R. Wood, "An Introduction to Radiation Chemistry", J. Wiley Sons Inc. New York, 1964; A.K. Pikaev, "Impulsnyi radioliz vody i vodnyx rastvorov", Ed. Nauka Moscow, 1965.

[10] E. J. Hart *et al.*, *Discuss. Faraday Soc.*, **36**, 193 (1963).

$$e^- + H_3O^+ \xrightarrow{k_{11}} H + H_2O \qquad (11)$$

If at the reactions (4)—(8) we add also the following reactions :

$$H + H_2O_2 \xrightarrow{k_6} OH + H_2O \qquad (6)$$

$$e^- + H_2O_2 \xrightarrow{k_6'} OH + OH^- \qquad (6')$$

$$e_{aq} + H_2O_2 \xrightarrow{k_6''} OH + OH^- + H_2O \qquad (6'')$$

and apply as above, the steady state principle, for the estimation of the concentration of the intermediate products of radiolysis it results :

$$C_H = \frac{k_9 C_{H_2O} + k_{11} C_{H_3O} + C_e^-}{k_1 (a - x) + k_6 C_{H_2O_2}}$$

$$C_{e^-} = \frac{k_7 C_{H_2O}}{k_8 C_{H_2O} + k_{11} C_{H_3O} + k_1' (a - x) + k_6' C_{H_2O}}$$

$$C_{e_{aq}^-} = \frac{k_8 C_{H_2O} C_{e^-}}{k_9 + k_1'' (a - x) + k_6'' C_{H_2O_2}}$$

Finally, the reaction rate takes the form :

$$\frac{dx}{dt} = k_7 C_{H_2O} = k_0$$

Therefore the zero order kinetics of the decomposition reaction is maintained irrespective of the hypothesis on the nature of the radiolysis products of water.

If we assume the above considerations on the intermediate and final products' concentrations, as being plausible, then, the reaction can become of the first order.

Table 4

Values of k_0 and G at different complex concentrations

C(mole/1)	k_0 (mole/cm³.sec) $\times 10^{10}$	$G(-[Co(C_2O_4)_3K_3]$
10^{-2}	4.09	5.10
4×10^{-3}	2.54	3.21
2×10^{-3}	2.08	2.55
10^{-3}	1.70	2.10
5×10^{-4}	1.17	1.33

The zero order kinetics of the reaction is also maintained in the concentration range already studied. The zero order rate constant and radiochemical yield increase with the increasing initial solute concentration, as seen from table 4.

This continuous increase cannot be explained by the concurrent reactions of the free radicals; it might be accounted for by the influence of the subexcitation electrons [11] which can excite the solute if its excitation potential is lower than the excitation potential of the water. In this way the continuous increase in the yield with increasing solute concentration is observed for those substances which present absorption maximum in the ultraviolet or visible spectrum. The Co^{III} -oxalate complex in aqueous solution has an absorption maximum in ultraviolet at 245 mμ and two absorption maxima at 420 mμ und 600 mμ. The corresponding excitation potentials are: 5 eV, 3eV and 2 eV (the excitation potential of the water is 6.8 eV).

As a support of this assumption is also the fact that the photochemical decomposition of this complex takes place as due to the excited molecules:

$$[Co(C_2O_4)_3]^{3-} \xrightarrow{h\nu} [Co(C_2O_4)_3]^{3-\,*}$$

Also by the action of the subexcitation electrons:

$$[Co(C_2O_4)_3]^{3-} \xrightarrow[k_e]{e^-} [Co(C_2O_4)_3]^{3-\,*}$$

Assuming the presence of the subexcitation electrons, the reaction rate is given by the sum of two terms:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_H (a - x) + k_e e^- (a - x) \simeq k_0 + k_e a$$

Thus the reaction rate should increase with the increase in the initial solute concentration.

The same explanation [11] of the continuous increase in the formation yield of iodine with the increasing concentration of KI solution, was accepted by A. K. Anderson and B. Knight.[12] A similar variation of the radiochemical yield with the solute concentration was observed by G. Stein and N. Rakintzis [13] in the radiolysis of the Fremy salt $K_4[NO(SO_3)_2]$; the authors make no comment on this phenomenon.

By means of the experimental data obtained by irradiation of the system $[Co(C_2O_4)_3]K_3 + NaNO_2$, when both substances compete for reaction with the hydrogen atom, we attempted to estimate the rate constant k_1 of the bimolecular reaction (1). In the presence of natrium nitrite, the reaction probability is:

$$\frac{k_1[(Co\ Ox_3)^{3-}]}{k_1[(Co\ Ox_3)^{3-}] + k_s\,[NO_2^-]}$$

where k_s is the rate constant of the reaction:

$$H + NO_2^- \xrightarrow{k_s} NO + OH^-.$$

---

[11] J. Weiss, *J. Chim. phys.*, **52**, 539 (1963).

[12] A. R. Anderson and B. Knight, "Radiation Effects in Physics, Chemistry and Biology", Proceedings of the Second International Congress of Radiation Research, Harrogate, Great Britain, Aug. 5–11, 1962, North-Holland Publishing-Amsterdam, 1963.

[13] G. Stein and N. Rakintzis, *J. Phys. Chem.*, **70**, 727 (1966).

If the formation yield of the hydrogen atoms in neutral water radiolysis is G_H, the reduction yield of the complex in the presence of natrium nitrite is :

$$G(-[Co(C_2O_4)_3]^{3-})_{NO_2^-} = \frac{G_H}{1 + \frac{k_s\,[NO_2^-]}{k_1\,[(CoOx_3)^{3-}]}}.$$

Taking $G_H = 2.8$ and $k_s = 9.00 \times 10^8\,l\ mol^{-1}\ sec^{-1}$ [14] one obtains for k_1 the value :

$$k_1 = 8.61 \times 10^8\,l\ mol^{-1}\ sec^{-1}.$$

In the same manner as above, the monomolecular character of the decomposition process of the complex on β-irradiation can be explained, where for the complete decomposition a long irradiation time is needed and the hydrogen peroxide builds up in a sensible quantity.

---

[14] H. Schwarz and A. Salzman, *Radiation Research*, **9**, 502 (1958); A. R. Anderson and E. J. Hart, *J. Phys. Chem.*, **65**, 804 (1961).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 583–588 (1967)

SYNTHESIS AND REACTIONS OF 6-PHENYL-2:3-BENZOBICYCLO[3.1.0]HEX-2-EN-4-ONE

MARGARETA POPOVICI, VIORICA IOAN, M. ELIAN and C. D. NENITZESCU

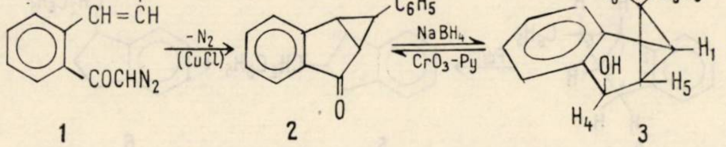
Institute of Organic Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest

Received February 1, 1967

By the catalytic decomposition with cuprous chloride of the *trans*-stilbene-2-diazomethylketone (1), the 6-phenyl-2 : 3-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-one (2) was obtained. Starting from this ketone a series of derivatives containing a cyclopropane ring were prepared. By the reduction of ketone 2 the corresponding alcohol 3 results to which the configuration *exo*-OH was assigned on the basis of the NMR spectrum. Catalytic hydrogenation of hydrocarbon 4 leads to 2-benzylindane while the alcohol 3 affords through acid catalysis benzylideneindene. The opening of the cyclopropane ring occurs therefore in a different way in each of the two cases.

As a continuation of our works concerning syntheses of ketones containing a cyclopropane ring from olefinic diazoketones,[1,2] the cyclization of the *trans*-stilbene-2-diazomethylketone (**1**), a less mobile system than the one previously studied,[2] was carried out.

Decomposition of diazoketone **1** in dilute solution of boiling cyclohexane, in the presence of cuprous chloride, afforded the 6-phenyl-2:3-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-one (**2**)[3] in yields over 70%. By reduction of ketone **2** with sodium borohydride the alcohol **3** was obtained from which on oxidation with chromium trioxide-pyridine complex the initial ketone was regenerated.



1 2 3

Reduction of ketone **2** under various conditions of temperature and pH led to the isolation of one single alcohol (mixed m. p., IR spectra and NMR spectra all identical). The tosylate of alcohol **3** could not be obtained.

---

[1] V. Ioan, M. Popovici, E. Moşanu, M. Elian and C. D. Nenitzescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 185 (1965).

[2] V. Ioan, M. Popovici and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3383.

[3] M. M. Fawzi and C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.*, **31**, 1390 (1966), obtained independently, in a similar way, 2:3-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-one.

Ketone **2** is thermally resistant and could be reduced by the Wolff-Kishner method to the 6-phenyl-2:3-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene (**4**) in yields of about 70 %.[4]

Compounds **2**—**4** were assigned structures containing a cyclopropane ring based on interpretation of NMR spectra.

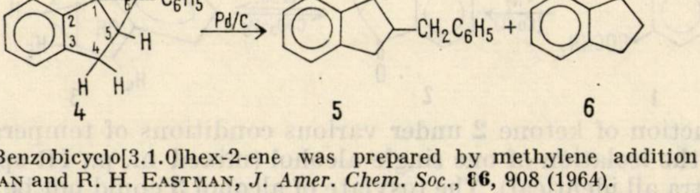
The NMR spectrum (CCl_4) of ketone **2** shows a multiplet (9 protons) at τ 2.3—3.0 and signals of an ABC type spectrum at τ 6.8—7.0 (1 proton) and 7.3—7.6 (2 protons) with calculated coupling constants of 5.1, 3.1 and 3.2 cps.

The NMR spectrum ($CHCl_3$) of alcohol **3** shows a doublet at τ 4.25 (1 proton) and multiplets at τ 7.25, 7.65 and 7.98 (one proton each). The OH group proton arises as a singlet at τ 7.9—8.2 (which exhibits shifts on various concentrations). The coupling constants calculated for the cyclopropane protons are of 6, 3.5, and 3 cps which indicates a *cis-trans-trans* configuration. The phenyl group in the 6 position possesses therefore an *anti* orientation towards the benzene ring condensed to the five-membered cycle. This orientation corresponds to a stereospecific addition of the ketocarbene to the double bond.

The coupling constants in cyclopropane usually correspond to higher values ($J_{cis} \cong 8$, $J_{trans} \cong 6$ cps) but are influenced by the electronegativity of substituents.[5] In some instances they reach values very near to the ones measured by us.[6,7,8] The ratio J_{cis}/J_{trans} in the case of compounds **2** and **3** fits well on the curve plotted by Wiberg.[7] The dihedral angles between bonds $C—H_4$ and $C—H_5$ measured on Dreiding models are of 30° for the *exo*-OH and 95° for the *endo*-OH. The coupling constants calculated for these angles, following Karplus' rule,[9] are respectively 6 and 0 cps. The coupling constant determined experimentally by us, $J_{4,5} = 6$ cps corresponds to an *exo*-OH configuration.

The NMR spectrum (CCl_4) of hydrocarbon **4** shows absorptions at τ 2.7—3.2 (multiplet, 9 protons), 6.8 (doublet, 2 protons), 7.35 (multiplet, 1 proton), 7.95 (multiplet, 1 proton) and 8.6 (triplet, 1 proton) in accordance to the proposed structure.

On catalytic hydrogenation of hydrocarbon **4** a mixture was obtained consisting of 97 % 2-benzylindane (**5**)[10] and 3 % 1-benzylindane (**6**) which proved to be identical to authentic samples as regards IR and UV spectra and retention times by the gas-chromatographic analysis.



4 5 6

---

[4] 2:3-Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene was prepared by methylene addition to indene: A. L. GOODMAN and R. H. EASTMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 908 (1964).

[5] T. SCHAEFER, F. HRUSKA and G. KOTOWYCZ, *Canad. J. Chem.*, **43**, 75 (1965).

[6] H. WEITKAMP and F. KORTE, *Tetrahedron*, **20**, 2125 (1964).

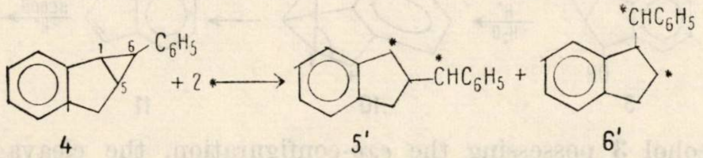
[7] K. B. WIBERG and B. J. NIST, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2788 (1963).

[8] J. A. LANDGREBE and D. E. APPLEQUIST, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1536 (1964).

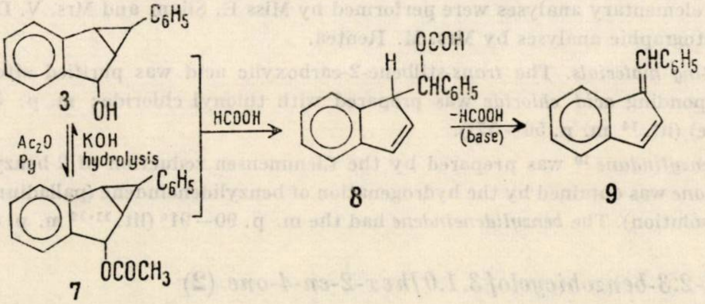
[9] M. KARPLUS, *J. Chem. Phys.*, **30**, 11 (1959).

[10] C. D. GUTSCHE, E. F. JASON, R. S. COFFEY and H. E. JOHNSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5756 (1958).

This preferential cleavage of the C_1-C_6 bond can be explained as taking place through a dissociating adsorption on the catalyst from which the dibenzylic diradical **5′** does result, more stable than **6′**.



In another set of experiments the behaviour in solvolytic reactions of the *anti,exo*-6-phenyl-2:3-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-ol (**3**) was studied. The alcohol **3** was acetylated with acetic anhydride to acetate **7** to which a structure containing a cyclopropane ring was assigned on the basis of the NMR spectrum. On alkaline hydrolysis acetate **7** regenerates the initial alcohol **3**. However on treatment of alcohol **3** with formic acid a formate was obtained which by hydrolysis with 5 % ethanolic potassium hydroxide or by the action of pyridine eliminates formic acid with formation of benzylideneindene (**9**).[11, 12] The same formate (identical IR and NMR spectra) was obtained from acetate **7** and formic acid at room temperature.



The structure **8** of an indene derivative was assigned to the formate on the basis of the NMR spectrum which does not indicate the presence of any cyclopropane protons. The NMR spectrum exhibits signals for olefinic protons in the region τ 3.9 – 4.5 besides a doublet at τ 6.2 and the aromatic protons.

6-Phenyl-2:3-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene (**4**) remained unchanged after treatment for 24 hours at room temperature with formic acid.

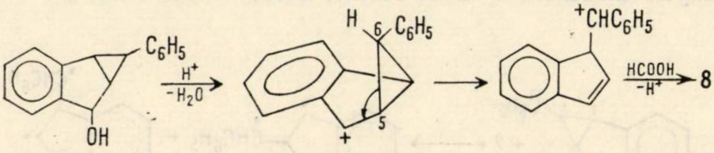
In the above rearrangement, alcohol **3** or acetate **7** is ionized with formation of the benzylic carbocation **10**. Taking into account the geometry of the molecule, it can be seen that the only linkage of the carbocation which can be cleaved is C_5-C_6 leading to another benzylic carbo-

---

[11] J. THIELE, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **33**, 3395 (1900).

[12] CH. COURTOT, *Ann. Chim. (France)*, [9], **4**, 205 (1915).

cation **11** containing the indene skeleton, which is further solvolyzed by the excess of formic acid, giving the rearranged skeleton of formate **8**.



3 10 11

Alcohol **3** possessing the *exo*-configuration, the cleavage of bond C_5-C_6 cannot be a synchronous process with the ionization. Therefore the initial stage must be the ionization. The synchronous mechanism of the process would necessitate an *endo*-orientation of the OH group.

Finally by a β-elimination of formic acid from **8**, benzylideneindene (**9**) is formed.

EXPERIMENTAL

The melting points are uncorrected. The UV spectra were measured on CF4-Optica Milan and Zeiss VS1 spectrophotometers. IR spectra were recorded on a double-beam UR-10 Jena spectrophotometer. NMR determinations were made with a Varian A60A spectrometer using tetramethylsilane as an external standard.

The elementary analyses were performed by Miss E. Şliam and Mrs. V. Daniel and the gas-chromatographic analyses by Mrs. M. Renţea.

Starting materials. The *trans*-stilbene-2-carboxylic acid was purified after G. Berti.[13] The corresponding *acid chloride* was prepared with thionyl chloride; m. p. 55—56° (from cyclohexane) (lit.[14] m. p. 56—57°).

2-Benzylindane[10] was prepared by the Clemmensen reduction of 2-benzylindanone[15]; *1-benzylindane* was obtained by the hydrogenation of benzylideneindene (palladium on charcoal in ethanol solution). The *benzylideneindene* had the m. p. 90—91° (lit.[11,12] m. p. 88°).

6-Phenyl-2:3-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-one (**2**)

The *trans*-stilbene-2-carboxylic acid chloride (13.5 g; 0.056 mole) in 150 ml of ether, dropped at − 5° into a stirred ethereal solution containing 0.17 mole of diazomethane, gave 13.2 g (crude yield 95 %) of *trans-stilbene-2-diazomethylketone* (**1**); m. p. 77—79° (dec.). The IR spectrum (KBr; cm^{-1}): 1595, 2115.

Solid diazoketone **1** (13 g; 0.052 mole) was added in small portions into a suspension of cuprous chloride (2 g) in boiling cyclohexane (500 ml) and refluxing was continued for 5 hours. After filtration of the warm solution and distillation of cyclohexane, the residue (11 g) recrystallized from ethanol gave 8.5 g (74 %) of *6-phenyl-2:3-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-one* (**2**), m. p. 124—125°; analytical sample, m. p. 127—127.5°.

$C_{16}H_{12}O$ (220.3)	*Calcd.*:	C, 87.24; H, 5.49
	Found:	C, 87.53; H, 5.58

---

[13] G. Berti, *Gazz. chim. ital.*, **86**, 883 (1956).

[14] D. F. DeTar and L. A. Carpino, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 475 (1956).

[15] N. H. Cromwell and R. P. Ayer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 133 (1960).

The IR spectrum (CS_2 and CCl_4 solution ; cm^{-1}) : 696 s, 757 s, 773 s, 1472 s, 1608 s, 1718 vs (shows no absorption in the region 2800—3000 cm^{-1}).

Semicarbazone, m. p. 223—224° (from ethanol).

$C_{17}H_{15}N_3O$ (277.3) *Calcd.* : C, 73.63 ; H, 5.45 ; N, 15.15
Found : C, 73.49 ; H, 5.52 ; N, 15.04

Oxime, m. p. 230—231° (from ethanol).

$C_{16}H_{13}NO$ (235.3) *Calcd.* : C, 81.68 ; H, 5.57 ; N, 5.95
Found : C, 81.74 ; H, 5.79 ; N, 5.69

Ketone **2** is thermally stable. After two hours of heating at 180—190° in diethylene glycol it remained unchanged (m. p. and IR spectrum).

6-Phenyl-2:3-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-ol (3)

2 g (9.1 mmole) of ketone **2** in 75 ml of methanol were reduced with 0.2 g (5 mmole) of sodium borohydride in 3.7 ml of water and 0.25 ml of NaOH 2*n*, yielding 1.7 g (84 %) of *6-phenyl-2:3-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-ol* (**3**) ; m. p. 149—149.5° (from methanol 80 % or benzene).

$C_{16}H_{14}O$ (222.3) *Calcd.* : C, 86.45 ; H, 6.35
Found : C, 86.18 ; H, 6.33

The IR spectrum (CS_2 and CCl_4 solution ; cm^{-1}) : 698 s, 752 vs, 1058 s, 2880 w, 2910 w, 3608 m.

By oxidizing the alcohol **3** with chromium trioxide-pyridine complex, a ketone was obtained (yield 77 %) identical to the initial ketone **2** (mixed m. p. and IR spectrum).

4-Acetoxy-6-phenyl-2:3-benzobicyclo [3.1.0] hex-2-ene (**7**) A solution of alcohol **3** (0.406 g ; 1.8 mmole) in 20 ml of acetic anhydride to which 2 ml of pyridine were added was heated for two hours at 50—55°. The mixture was diluted with water, neutralized with sodium carbonate and extracted with ether. The ether layer was washed with 5 % HCl and dried on $MgSO_4$. The residue (theoretical yield) consisted of the *acetate* **7**, m. p.9 6.5° (from methanol).

$C_{18}H_{16}O_2$ (264.3) *Calcd.* : C, 81.79 ; H, 6.10
Found : C, 81.65 ; H, 6.37

The IR spectrum (CS_2 and CCl_4 solution ; cm^{-1}) : 698 s, 751 s, 1234 vs, 1739 vs.

The NMR spectrum (CCl_4) : τ 2.8—3.1 (multiplet, 9 protons), 3.6 (doublet, 1 proton), 7.3—7.7 (multiplet, 2 protons), 7.9—8.1 (singlet + multiplet, 4 protons).

The acetate **7** hydrolized by 5 % ethanolic potassium hydroxide (24 hours at room temperature) gave, after working out in the usual way, the alcohol **3** (yield 88 %), m. p. 147—148° (mixed m. p. without depression and IR spectrum identical to that of authentic **3**).

6-Phenyl-2:3-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene (4)

A solution of ketone **2** (5 g ; 0.023 mole) in diethylene glycol (75 ml) to which 85 % hydrazine hydrate (9 ml) and potassium hydroxide (6 g) were added, was heated for four hours at 170—180° and then the temperature gradually rised and maintained for two hours at 210—220°. The mixture was diluted with water and extracted with petroleum ether. The petroleum ether layer was washed with water and dried on $MgSO_4$. After distillation of the solvent, the residue (3.4 g; yield 72.6%; crude product m. p. 68—70°) recrystallized from methanol, gave *6-phenyl-2,3-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-ene* (4); m. p. 73.5—74°.

$C_{16}H_{14}$ (206.3) *Calcd.*: C, 93.16; H, 6.84
Found: C, 93.14; H, 6.96

The IR spectrum (CS_2 and CCl_4 solution; cm^{-1}): 696 s, 720 m, 749 vs, 1483 m, 1510 s, 1610 s, 2845 m, 2918 m.

Hydrogenation of 4. A solution of hydrocarbon 4 (1 g; 4.8 mmole) in ethanol (50 ml) was hydrogenated with 5% palladium on charcoal at atmospheric pressure. After filtration and evaporation of the solvent, the liquid residue (0.92 g) was analyzed by gas-chromatography (20% Apiezon L on Chromosorb-W at 200°, column 1.5 m (2 mm Φ) and 60 ml/min of H_2). The product was a mixture of 97% *2-benzylindane* (5) and 3% *1-benzylindane* (6), identified by comparison of the gas-chromatographic retention times with those of authentic samples.

Benzylideneindene (9)

1. — A solution of alcohol 3 (1 g; 4.5 mmole) in anhydrous formic acid (60 ml) was kept for 24 hours at room temperature. The acid was removed *in vacuo* and the residue neutralized with a conc. solution of $NaHCO_3$, extracted with ether and dried on $MgSO_4$. After removal of the solvent 0.86 g (yield 76%) of *formate* **8** were obtained. The IR spectrum (CS_2 and CCl_4 solution; cm^{-1}): 1156 vs, 1738 vs.

The same formate (identical IR and NMR spectra) was obtained by treatment of acetate **7** with an excess of formic acid for 24 hours at room temperature.

From 0.43 g of crude formate **8** in 15 ml of 5% ethanolic potassium hydroxide, after 24 hours at room temperature and working out in the usual way, 0.13 g (yield 37%) of *benzylideneindene* (**9**) were obtained; m. p. 88—88.5° (purified by recrystallization from methanol or column chromatography on Al_2O_3 and elution with petroleum ether). (Found: C, 93.91; H, 5.96. $C_{16}H_{12}$ requires C, 94.08; H, 5.92). Product **9** was proved to be identical (mixed m. p., UV and IR spectra) to an authentic sample of the phenylfulvene of indene. [11]

The UV spectrum (ethanol 95%), λ_{max} mμ (log ε): 239 (4.11), 282 (4.28), 340 (4.29) was identical to that described in literature. [16]

The IR spectrum (CS_2 and CCl_4 solution; cm^{-1}): 695 m, 753 s, 1462 m, 1638 w.

2. — A solution of formate **8** (0.54 g) in pyridine (10 ml) was heated for 3 hours at 40°. The final yellow solution was diluted with water, extracted with petroleum ether, washed with water and dried on $MgSO_4$. The residue (0.4 g; yield 91%) had the m. p. 75—80°; from methanol m. p. 87°. The product was *benzylideneindene* identical to the above obtained one.

[16] R. A. Morton and A. J. A. De Gouveia, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 911.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 589 – 595 (1967)

THE DETERMINATION OF SORPTION PARAMETERS OF STABILIZED NICKEL CATALYSTS

P. SZENTGYÖRGYI

Institute for Atomic Physics, Cluj

Received September 26, 1966

The determination of the sorption properties of nickel catalysts was necessary in order to obtain data concerning the preparation and use technology. A method based on the frontal chromography principle was used. The sorption of hydrogen and oxygen was studied. It was shown that the hydrogen sorption presents three domains: below 150°, from 150 to 250° and over 250°. The quantity of hydrogen and oxygen sorbed under standard conditions was used in view of comparing the $Ni\text{-}Cr_2O_3$ catalysts made at IFA Cluj with a Cr-Ni catalyst used in the chemical industry. A possibility of replacing the latter catalyst by the former has arisen.

During the preparation and the use of hydrogenation catalysts based on nickel, an intensive sorption process of the gases takes place. This process is due to the chemical reactions, to the physical and chemical adsorption, which takes place on the gas-solid interface. The sorption phenomena take often place as parasite reactions and can influence the physico-chemical catalysis process ; their study is therefore of great practical importance.

The sorptive properties of the catalysts metal-oxydic promotor differ generally from the sorptive properties of pure metals, depending not only on the chemical composition, but also on the way of preparation and the history of the catalyst. The study of these properties is therefore necessary for each type of catalyst separately. Chromographic methods have therefore been employed lately even more frequently. [1-6]

The $Ni\text{-}Cr_2O_3$ catalyst studied by us is an intimate mixture of Cr_2O_3 and Ni microcrystals. [7] In a Roentgenographic way [7] and by adsorption methods [8] the presence of nickel oxide could be shown in the

---

[1] L. O. Thomas and N. A. Smith, *J. Phys. Chem.*, **63**, 427 (1959).

[2] E. Cremer and L. Roselius, *Adv. Catalysis*, **9**, 659 (1957).

[3] Y. Amenonuya and R. S. Cvetanovič, *J. Phys. Chem.*, **67**, 144 (1963).

[4] P. Fejes, F. Nagy and G. Schay, *Acta Chim. Acad. sci. Hung.*, **20**, 451 (1959).

[5] O. Piringer and E. Tătaru, *J. Gas. Chromatog.*, **2**, 323 (1964).

[6] K. Tamaru, *Adv. Catalysis*, **15**, 65 (1964).

[7] I. Ursu, D. Barb, M. Bologa and I. Hodor, unpublished paper.

[8] L. M. Naphtalin and L. M. Polinski : *J. Phys. Chem.*, **67**, 369 (1963).

stabilized catalyst. The sorptive properties of the stabilized catalyst will therefore be influenced by these components. In a previous paper [9] it has been shown that the sorption of the hydrogen by the stabilized catalyst occurs in two phases :

a) the irreversible sorption of the hydrogen, corresponding to certain chemical reactions and the irreversible chemisorption,

b) the reversible sorption of the hydrogen corresponding to the physical adsorption and reversible chemisorption.

For the stabilized catalyst the irreversible sorption is dominant. In the case of the activated catalyst only the reversible sorption phase exists. The hydrogen chemisorption by the activated catalyst, as for example "nickel powder" [10] or $Ni\text{-}SiO_2$ [11] is indeed marked only below 0°. In the temperature range from 0,—100° the respective chemisorption isobars present a descending branch.

As the catalyst activation consist of an irreversible sorption of the hydrogen, the author of this work has studied the sorptive properties of the $Ni\text{-}Cr_2O_3$ catalyst, under the conditions of the activation process in order to obtain the necessary data for working out the preparation and use technology.

APPARATUS

The experimental installation built in view of determining the gas sorption at different temperatures is shown on figure 1. It is based on the measurement of the sorptive capacity making use of the frontal chromatographic method.

The studied catalyst has been placed in the thermostated chromatographic column. Placing the four-way tap [6] in the corresponding position, the catalyst has been first washed at room temperature, and than at working temperature with nitrogen. The nitrogen coming from the chromatographic column has penetrated into the measurement branch of the thermic conductibility cell.[5] Meanwhile the hydrogen has circulated in the reference branch. The signal given by the thermic conductibility cell registered by an automatic potentiometer, has therefore been corresponding to both gases.

After establishing a constant signal, the tap $_6$ has been set into another position, allowing the hydrogen to penetrate into the column, where a strong sorption has taken place at the beginning. As the catalyst has been saturated, the hydrogen has appeared also after the column gradually replacing the nitrogen from the measurement branch of the conductibility cell. This has caused the change in the signal of the analysis cell signal. A chromatographic signal has thus been obtained (chromatographic front). The hydrogen sorption has been calculated from the delay of this signal with respect to that corresponding to the dead volume of the installation by making use of the formula :

$$V_s = \frac{Fc\,(s_r - s_c)}{v_b m} \tag{1}$$

in which :

V_s — the sorbed quantity of hydrogen in l/g

F — the flow of gas passed through the column l/h

---

[9] I. Ursu, P. Szentgyörgyi, E. Weissmann and M. Răzvanţă, unpublished paper.

[10] Trapnell, Chemisorption, Butterworth Sci. Publ., London, 1955.

[11] G.C.A. Schuit, N. H. de Boer, G.J.H. Dorgelo and L. L. van Reijen, in "Chemisorption", edited by W. E. Garner, Butterworth Sci. Publ. London, 1957, p. 39.

c — the gas concentration in the absorbed component in mol/l
m — the quantity of catalyst in the column in g
v_b — the rate of advance of the recorder band in cm/h
$s_r - s_c$ — the delay of the cromatographic signal in cm.

In order to determine the sorptive capacity of the catalyst toward oxygen, we have adopted the following proceedings : by operating tap$_1$ nitrogen has been admitted to the reference part of the thermic conductibility cell and to the chromatographic column. After establishing the thermic regime, by handling taps$_6$ and $_{14}$, oxygen has been admitted to the installation in the required concentration .

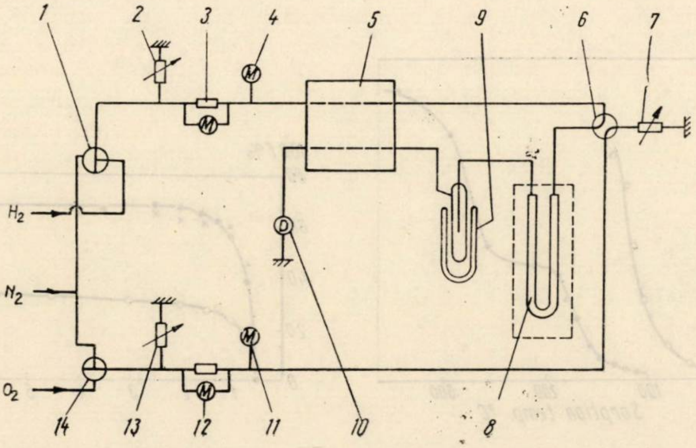


Fig. 1. — Experimental installation :
1, three-way tap ; *2*, needle valve ; *3*, flow-meter ; *4*, manometer ; *5*, thermic conductibility cell ; *6*, four -way tap ; *7*, needle valve ; *8*, thermostated column, *9*, cooling trape ; *10*, soap film flow-meter ; *11*, manometer ; *12*, flow-meter ; *13*, needle valve ; *14*, three-way tap.

The experiments have been achieved at atmospheric pressure.

DETERMINATION OF THE SORPTION OF SOME GASES BY THE NI–CR_2O_3CATALYST

In a series of experiments the nitrogen sorption in the Ni-Cr_2O_3 catalyst has been studied. It has been established that in the whole temperature field studied (from +8° to 340°) the nitrogen has not been adsorbed. For this reason nitrogen can be used in all experiments in which an inert atmosphere is required for the catalyst.

In the second series of experiments the sorption of hydrogen in the stabilized catalyst has been studied (the rapid sorption phase). The results obtained are shown in figure 2. One notices that below 150° the hydrogen sorption is relatively low, as well as that a sorption level exists between 200 and 250°. An important increase in the sorption in all temperature ranges from 250—350° can also be observed. The importance of carrying out the catalyst reduction at 350°, as well as the significance of the catalyst activation at a temperature as high as the working installation permits, a catalyst of high efficiency being thus obtained [9,12] becomes obvious.

The second curve in figure 2 represents the sorption of oxygen by the previously activated catalyst (the rapid sorption phase). The oxidation has been achieved with a mixture of nitrogen and oxygen, the oxygen percentage being 3 %. One has noticed that the oxygen reaction has taken place even at room temperature, a monomolecular adsorption layer probably being formed. [13] With the increase in temperature the quantity of oxygen sorbed has very much increased. The oxidation of nickel in a superficial film of a certain thickness has probably been taking place. The high increase in the oxygen sorptive capacity *versus* temperature, requires the rigorous standardization of the temperature and concentration conditions for the determination of the specific surface as well as of the number of the active centers of catalysts by making use of the oxygen sorption data. [5,13]

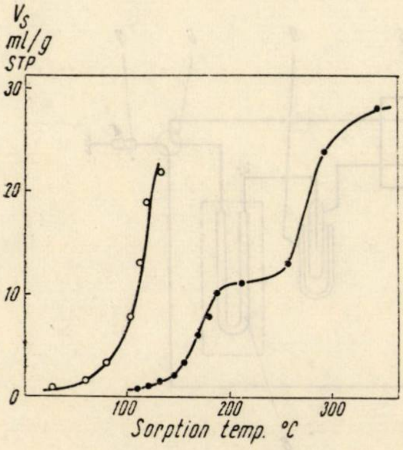


Fig. 2. — Hydrogen and oxygen sorption in $Ni-Cr_2O_3$ catalyst :
• — hydrogen sorption in stabilized catalyst ;
o — oxygen sorption in activated catalyst.

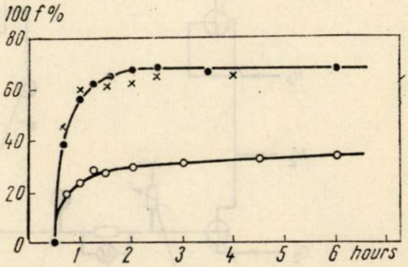


Fig. 3. — Catalytic efficiency :
• — IFA Cluj catalyst ; x — fresh industrial catalyst ; o — regenerated industrial catalyst.

The very great difference of the sorption capacity with respect to hydrogen and oxygen has very important practical consequences. Thus in a hydrogen-oxygen mixture, if the oxygen concentration is high enough at the usual working temperature of the catalyst (till 130—150°) the oxidation might be preponderant. For this reason the catalyst will be slowly oxidated causing, at a certain moment, the decrease, or even the cancellation of the catalytic activity, a fact which has also been observed by D. Barb and coworkers. [14]

---

[12] M. Bologa, P. Mărgineanu, P. Szentgyörgyi, unpublished paper.

[13] G. D. Liubarski, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., **140**, 634 (1961).

[14] Barb D., I. Ursu, M. Bologa and M. Răzvanţă, *Revue Phys.*, **8**, 227 (1963).

For this reason it is also suitable, if no other restrictions exist, that the catalytic burning of the hydrogen oxygen mixture over the Ni-Cr_2O_3 catalyst should be achieved at temperatures higher than 250°, ensuring thus a long working duration of the catalyst.

The regeneration of the oxygen poisoned catalyst must be also achieved at temperatures as close as possible to 350°.

DETERMINATION OF THE SORPTIVE PROPERTIES UNDER STANDARD CONDITIONS

The quantity of hydrogen or oxygen sorbed by a catalyst may be used to characterize its quality. Thus different charges of the same material or even different catalysts can be compared. As shown above this relative parameter must be determined under strictly standardized conditions.

For such measurements the following method has been used in our laboratory :

The studied catalyst has been minced and sorted keeping the granules of the mentioned catalyst between 0.3 and 0.6 mm. Of these 15 g have been introduced into the chromatographic column of the installation described in the present paper. The column has been washed with nitrogen (1.0, l/h flow) to start with for 40 min at room temperature, then at 256° for two hours to clean the catalyst surface. Changing the nitrogen current to hydrogen (1.2 l/h flow) the quantity of consumed hydrogen in the catalyst activation phase has been determined. The hydrogen atmosphere has been maintained for 90 min which is more than sufficient for the sorption in the rapid phase. Afterwards the nitrogen current has been reintroduced and the column cooled up to 110°. After establishing a constant temperature regime an air current with a flow of 1.0 l/h has been introduced for 90 min instead of the nitrogen, determining the quantity of oxygen sorbed. After these 90 minutes of oxidation the nitrogen has been reintroduced into the column, reheating it up to 256°.

The hydrogen treatment has been then repeated for another 90 min in order to determine the quantity of hydrogen sorbed in the regeneration phase. The quantity of hydrogen sorbed in the activation phase reflects the degree of reduction and passivization of the catalyst as well as the hydrogen consumption in the activation period. The sorbed quantity of oxygen is proportional to the number of superficial nickel atoms, thus giving clues on the number of active centers. The quantity of hydrogen in the regeneration phase shows the regeneration possibilities of the catalyst poisoned by oxygen as well as the hydrogen consumption in the rapid phase of this operation.

For the calculation of the number of superficial nickel atoms per catalyst gram (the density of active centers) it has been admitted that for 1 cm^2 of active center 1.3×10^{15} molecules are adsorbed .[13]

It has also been considered in a conventional way that the oxidation reaction at 110° takes place according to equation :

$$4\,Ni + 3O_2 \longrightarrow 2Ni_2O_3$$

Making use of these data the density of the active centers as well as the specific surface for oxygen can be calculated. The described standardized method has been applied also for the comparison of a catalyst, frequently used in the chemical industry, with a sample of Ni-Cr_2O_3 produced in our laboratory. (The industrial catalyst is used to eliminate carbon oxide traces from a nitrogen-hydrogen mixture).

The following types of catalysts have been studied :

a) the fresh industrial catalyst
b) the regenerated industrial catalyst
c) the industrial catalyst regenerated in our laboratory
d) the catalyst prepared in our laboratory.

The results of these determinations are included in table 1.

In the activation period of the catalyst an excessive hydrogen consumption is observed for the fresh industrial catalyst, which means an advanced passivity. The relatively low hydrogen quantity sorbed by the industrial catalyst regenerated in our laboratories, is a first clue of lower catalytic activity. This regenerated catalyst has absorbed a higher quantity of hydrogen for the same advanced passivity.

The oxygen sorption shows a catalytic activity of the fresh industrial catalyst comparable to that of our catalyst, and a low activity of the regenerated catalyst.

Table 1

Sorption parameteres of IFA-Cluj and industrial catalysts

Catalyst	IFA Cluj	Fresh industrial	Regenerated industrial (in Cluj)	Industrial regenerated
Hydrogen sorbed in activation phase ml/g STP	61	92	28	47
Oxygen sorbed in oxidation phase ml/g STP	17	11	5	3
Hydrogen sorbed in regeneration phase ml/g STP	22	22	26	19
Specific surface toward oxygen m^2/g	47	31	12	8
Density of active centers	$\sim 6.1 \times 10^{20}$	4.0×10^{20}	1.4×10^{20}	1.1×10^{22}

The sorbed quantity of hydrogen in the regeneration phase indicates an identical regeneration possibility for the four types of catalysts.

The catalytic efficiency determinations, using as model reaction the isotopic exchange reaction, have also shown the possibility of comparing our catalyst with the industrial one, as well as the low catalytic efficiency of regenerated catalysts. We remind that these determinations have also been achieved in standard conditions, according to a previous work,[12] measuring the variation in time of the concentration ratio of the deuterium from hydrogen towards its equilibrium value.

CONCLUSIONS

1. The hydrogen sorption by the stabilized catalyst Ni-Cr_2O_3 in the activation conditions, has three domains. The temperature intervals for these three ranges are : below 150°, from 150 to 210° and from 250 to 350°.

2. The oxygen sorption in the activated catalyst is important even below 100°. It has a more rapid increase tendency than the hydrogen sorption. These properties existing, the stabilization of the catalyst with oxygen must be achieved at temperatures as low as possible below 100°, and the activation and regeneration at a temperature as near as possible to 350°.

3. Making use of the data obtained through sorption experiment of hydrogen and oxygen, three relative parameters of the catalysts can be calculated :

a) the quantity of hydrogen consumed in the activation period,
b) the density of the active centers,
c) the specific surface of the catalyst towards oxygen.

These parameters can be used for the control of the catalyst production as well as for the comparison of two different catalysts.

4. By comparing the sorptive and catalytic properties of the catalysts produced in our laboratory, and the industrial imported catalyst, a possibility of replacing the latter by the former can be foreseen.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 597 – 604 (1967)

MEASUREMENT OF THE Ni$-$Cr$_2$O$_3$ CATALYST ACTIVITY BY MEANS OF THE BENZENE HYDROGENATION REACTION

P. SZENTGYÖRGYI

Institute for Atomic Physics, Cluj

Received September 26, 1966

The activity of the Ni$-$Cr$_2$O$_3$ catalyst is measured by means of the gaseous phase hydrogenation of benzene to cyclohexane. It has been experimentally proved that the reaction takes place according to a kinetic law characteristic for order I reactions. The rate constant of reaction k and the half-life period $t_{c\,1,2}$ has been calculated at different temperatures. The activation energy of the reaction is 10 kcal/mol. The resistance to poisoning of the nickel catalysts towards hydrogen sulphide has been determined by measuring the conversion reached in the presence of the partially poisoned catalyst. The standard conditions to be fulfilled for the comparison of different catalysts are shown.

The question of determining the catalytic activity by means of a model reaction arises by the use of a catalyst for several chemical reactions, or in the case of several simultaneous catalytic chemical reactions. The kinetic structure of this reaction must be as near as possible to that of the reactions for which the catalyst is used, this being the only way in which a parallelism between the rate of the different reactions can be expected.

A Ni$-$Cr$_2$O$_3$ catalyst has been prepared in our laboratory for different purposes (the hydrogenation of the benzenic nucleus, the catalytic burning of the hydrogen-oxygen mixtures, the desoxygenation of nitrogen and hydrogen, the removing of carbon traces from the hydrogen, the labelling of certain substances with deuterium, etc.). To characterize the activities of those catalysts it was necessary to find an adequate model reaction and to establish the experimental conditions of the measurements. The present paper describes the experiments achieved to this purpose.

The benzene hydrogenation for the cyclohexane, in vapour state is a reaction frequently used to determine the activity of a hydrogenation catalyst.[1–3] Though in the presence of a hydrogen excess, the only reaction product is cyclohexane, the reaction has a different kinetic struc-

---

[1] P. H. Emmett, "Catalysis", vol. 5, Reinhold, New York, 1957, p. 183.

[2] A. Amano, G. Paravano, *Advances in Catalysis*, 9, 716 (1957).

[3] P. F. Korbach and W. E. Stewart, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 3, 24 (1964).

ture with different catalysts. It has thus been established that in the case of the most important catalysts used for benzene hydrogenation (platinum, ruthenium and rhodium on Al_2O_3 support,[2] nickel on silicagel, Al_2O_3 or Cr_2O_3 support [1, 4]; nickel impurified with copper atoms[5]; cobalt on pumice[6]) the reaction order is zero, fractionary or one depending on the catalyst and experimental conditions. The reaction kinetics is complex, the role of the catalyst and of the surface is not perfectly clear. It seems that the reaction takes place in the adsorbed layer, the benzene being the reaction partner which is more powerfully adsorbed. [3, 4, 7] The inhibition effect of benzene and cyclohexane on the catalytic activity is noticed,[2, 8] too.

No conclusions referring to the functioning of the $Ni-Cr_2O_3$ catalyst prepared in our laboratory can be drawn from these data during the determination of the catalytic activity taking the benzene hydrogenation reaction as model reaction. It has therefore been necessary to study the reaction in the presence of this catalyst and in the experimental conditions which are used for the activities measurements. The experiments have been undertaken aiming at working out a control method for the catalytic activity as obtained in different charges of a pilot plant. To solve this problem, abstraction has been made of the intimate mechanism of the reaction and we intend only to check a kinetic law meant to be used for the calculation of the catalytic efficiency, knowing that a single equation can correspond to several mechanisms. [2, 9]

It has been supposed that in a reaction achieved under dynamic conditions at atmospheric pressure, with hydrogen in excess, for small benzene concentrations and in the presence of Ni catalyst obtained in our laboratory according to different proceedings, the reaction rate is expressed by the relationship :

$$\frac{\mathrm{d}ax}{\mathrm{d}t} = k\, a\,(1-x) \tag{1}$$

in which :

x — the conversion reached

x — $\dfrac{[\text{cyclohexane}]}{[\text{benzene}]}$

a — the initial concentration of the benzene in the reaction mixture hydrogen + benzene

k — the reaction rate constant

The integrated equation is :

$$-\log\,(1-x) = \frac{k}{2.3}\,t_c \tag{2}$$

---

[4] J. E. Germain, R. Maurel, Y. Bourgeois and R. Sinn, *J. Chim. Phys.*, **60**, 121(1963)

[5] W. K. Hall and P. H. Emmett, *J. Phys. Chem.*, **62**, 816 (1958).

[6] A. Rupprecht and M. Bergquist, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 2145 (1962).

[7] O. Beeck and A. W. Ritchie, *Discuss. Faraday Soc.*, **8**, 159 (1950).

[8] J. E. Germain, R. Maurel and R. Sinn, *J. chim. phys.*, **60**, 1227 (1963).

[9] K. Tamaru, *Advances in Catalysis*, **15**, 65 (1964).

The contact time t_c is calculated in the following way :

$$t_c = \frac{V_{\text{free}}}{Q_{H_2} + Q_{Bz}} = \frac{V_{\text{free}}}{Q_{H_2}\left(1 + \frac{Q_{Bz}}{Q_{H_2}}\right)}$$

V_{free} — the free volume in the catalytic layer, in ml

Q_{H_2}, Q_{Bz} — the hydrogen flow, respectively benzene, which passes through the catalytic layer, ml/s.

Taking into consideration the relationships :

$$V_{\text{free}} = \frac{\beta_t}{\delta_s} m$$

$$\frac{Q_{Bz}}{Q_{H_2}} = \frac{P_{Bz}}{P_{H_2}} = \frac{P_{Bz}}{P_b - P_{Bz}}$$

$$Q_{H_2} = \frac{1000}{3600} \cdot \frac{T_r}{273 + \tau} F_{H_2} \text{ ml/sec}$$

β_t — the global porosity of the catalytic layer

δ_s — the global density of the catalytic layer, g/ml

m — the quantity of catalyst in g

P_{H_2}, P_{Bz} — the partial pressure of the hydrogen, respectively of the benzene in the reaction mixture

P_b — the barometric pressure

T_r — the reaction temperature

τ — 25° room temperature

F_{H_2} — the hydrogen flow measured at room temperature, l/h

One obtains the equation :

$$-\log(1-x) = 461\ k\ \frac{\beta_t}{\delta_s}\left(1 - \frac{P_{Bz}}{P_b}\right) \cdot \frac{1}{T_r} \cdot \frac{m}{F_{H_2}} \qquad (3)$$

calling standard catalytic efficiency the expression :

$$E = 461\ \frac{\beta_t}{\delta_s}\left(1 - \frac{P_{Bz}}{P_b}\right) \cdot \frac{1}{T_r} \cdot k \qquad (4)$$

equation (3) is transformed into :

$$-\log(1-x) = E\ \frac{m}{F_{H_2}} \qquad (5)$$

By representing this equation in the form of a line, one can calculate the standard catalytic efficiency E and the rate constant k, magnitudes that characterize the catalytic activity. They are part of the parameters determined in view of the quality control of a catalyst production.

The experimental installation used for the measurement of the catalytic activity and for checking equation (5) is drawn in figure 1. A known flow of hydrogen is admitted into the installation saturator 1, thermostated at 34°. The mixture formed of hydrogen + benzene passes into the catalytic reactor (6), thermostated at the temperature T_r. Here, in the presence of the catalyst hydrogenation of the benzene takes place obtaining a conversion corresponding to the reaction temperature, the hydrogen flow, the catalyst quantity and activity. The gases produced by the reactor are cooled in a separator for liquids (9). The benzene + cyclohexane mixture separated here is analysed by refractometry.

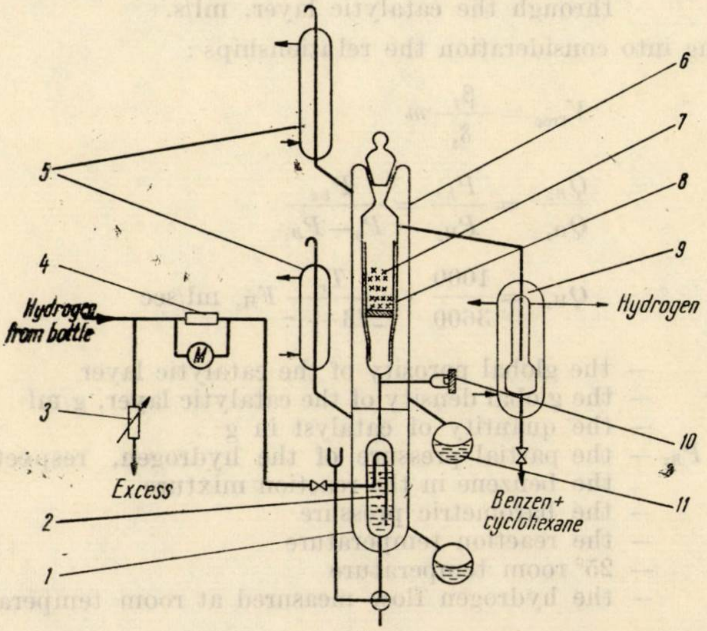


Fig. 1. — Experimental installation for the measuring of catalytic efficiency: *1*, saturator; *2*, benzene; *3*, special needle; *4*, flow meter; *5*, refrigerents; *6*, catalytic reactor; *7*, catalyst; *8*, porous glass plate; *9*, liquid separator; *10*, poison injection head; *11*, thermostation liquid.

At the experiments made to determine the resistance to poisoning of the catalyst in the benzene +hydrogen mixture one injects through the swivel 10 by means of a medical syringe a constant volume of hydrogen sulphide,[10] which blocks part of the catalyst active centers.

The samples of the catalysts used for the experiment have been obtained in three ways:

1. by coprecipitation of the nickel nitrate and chromium nitrate,

---

[10] P. Szentgyörgyi and M. Bologa, *Studii şi Cercetări Fiz.*, **11**, 221 (1960).

2. by calcinating a mixture of Ni nitrate and chromium nitrate,[11]
3. by calcinating a mixture of Ni nitrate and chromic anhydride.[12]

The finite catalyst in stabilized form had granulations from 0.4 to 0.5 mm.

The catalyst which has been measured has been in stabilized, non-active form. Therefore before making determinations it has been activated in a current of hydrogen, at 156°. In order to establish the necessary time for these operations, several experiments have been performed, one being represented in figure 2. It can be observed that the activation of the catalysts has taken place in a rather short time (less than 1 hour) in accordance with our previous measurements[13] but the catalytic activity has been thereafter gradually reduced following the partial self-poisoning of the catalyst by benzene and cyclohexane, a fact which has also been observed with other catalysts.[2, 8] The present curve indicates that the time necessary to stabilize the catalytic activity is of 10—15 hours. It is thus necessary that before measurement (or use) the catalyst should be activated at least for 15 hours in the reaction mixture.

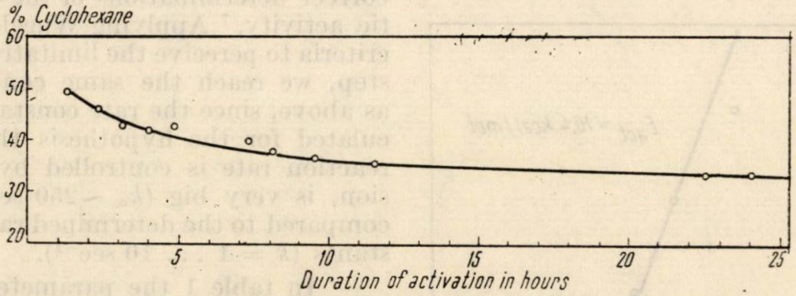


Fig. 2. — Activation of the catalysts.

In figure 3 a series of experiments achieved at different temperatures using different quantities of catalysts have been shown. The lines obtained show the validity of the kinetic equation (5), thus implicitly verifying the equation of the reaction rate (1), for the quantities of 150 to

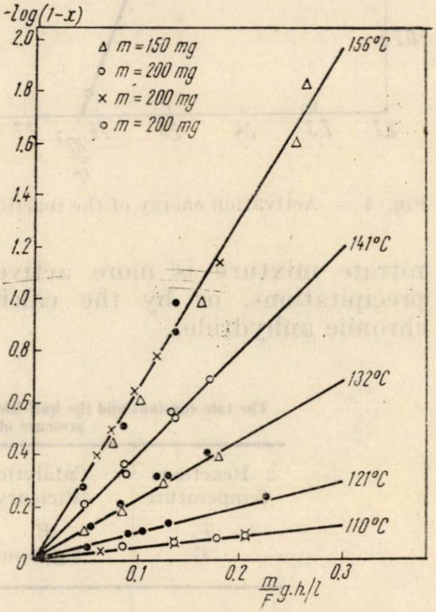


Fig. 3.—Kinetic lines of the benzene hydrogenation at different temperatures.

---

[11] P. Szentgyörgyi, *Internal Report, Institute for Atomic Physics*, Jan. 1966.

[12] P. Szentgyörgyi, *Internal Report, Institute for Atomic Physics*.

[13] M. Bologa and P. Szentgyörgyi, *Internal Report, Institute for Atomic Physics*, Jan. 1965.

200 mg catalyst and in the temperature range from 110 to 156°. From figure 4 it results that Arrhenius' law for the variation of the rate constant with the reaction temperature holds true in every temperature range considered, which means that the rate of the hydrogenation process is determined under our experimental conditions by the chemical reaction and not by the gaseous diffusion, fact which is absolutely necessary to make correct determinations of the catalytic activity.[7] Applying Wheeler's[2, 14] criteria to perceive the limitative rate step, we reach the same conclusion as above, since the rate constant calculated for the hypothesis that the reaction rate is controlled by diffusion, is very big ($k_\infty \sim 250\ \text{sec}^{-1}$) as compared to the determined rate constants ($k = 1 \ldots 10\ \text{sec}^{-1}$).

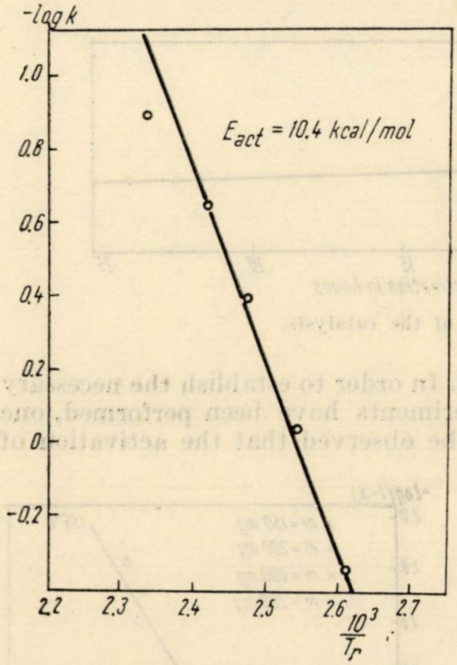


Fig. 4. — Activation energy of the reaction.

In table 1 the parameters calculated in accordance with equations (4) and (5) are given. The activation energy calculated from figure 4 is 10.4 kcal/mol, in accordance with the data obtained for other nickel catalysts.[2, 4]

To demonstrate the validity of the above equations and the variation of the activity in the case of catalysts obtained by different methods, three experiments have been given in figure 5, corresponding to the three types of catalysts. It results from the figure that the sample obtained through calcination of a Ni and Cr nitrate mixture is more active than that obtained by simultaneous precipitations, or by the calcination of a mixture of Ni nitrate and chromic anhydride.

Table 1

The rate constant and the half-life period of the benzene hydrogenation in the presence of the $Ni-Cr_2O_3$ catalyst

Reaction temperature T_r °C	Catalytic efficiency E l/g. hour	Rate constant k sec^{-1}	Half-life period $t_{c1/2}$ sec
110	0.47	0.454	1.5
121	1.03	1.10	0.63
132	2.33	2.56	0.27
141	4.06	4.55	0.15
156	6.73	7.80	0.09

---

[14] P. H. EMMETT, "Catalysis", vol. 2, Part 2, Reinhold, New York, 1957, p. 150.

Aiming at determining the resistance to poisoning of the catalyst $Ni-Cr_2O_3$ using as model reaction the benzene hydrogenation, a series of experiments have been made in which quantities of hydrogen sulphide have been injected into the benzene-hydrogen mixture. These experiments have been put through at 156° with 200 mg catalyst and with a constant flow of 3.0 l/h hydrogen.

In figure 6 the conversion decrease *versus* the quantity of poison injected is represented. One notices that at the beginning a rapid decrease in the conversion takes place, following the blocking of the Ni active centers by the hydrogen sulphide. The expression $-\log(1-x)$ being proportional to the number of active centers, this quantity has been represented in figure 7 *versus* the quantity of hydrogen sulphide injected in the reaction mixture. The intersection of the obtained line with the x axis represents the quantity of hydrogen sulphide necessary to the complete poisoning of the catalyst. This quantity being proportional to the number of active centers, therefore to the catalytic activity, it is used in our laboratory as a parameter for the characterization of Ni catalysts of different origins.

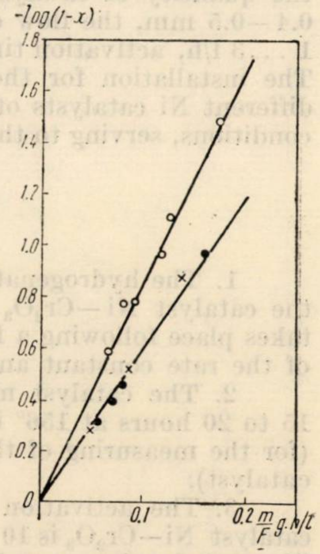


Fig. 5. — Kinetic lines for catalysts obtained through different procedures

+ — prepared by coprecipitation;
• — prepared by calcination of nickel nitrate and chromic anhydride mixture;
o — obtained by calcination of Ni and Cr nitrates.

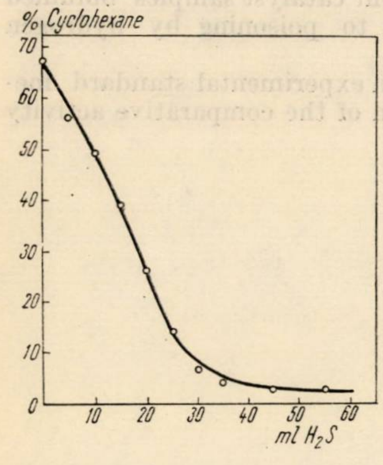


Fig. 6. — Decrease of the conversion at the catalysts poisoning.

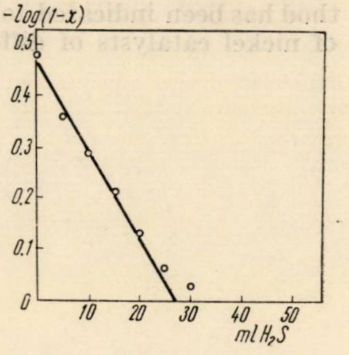


Fig. 7. — Resistance to poisoning of catalyst.

From the above mentioned in the present paper it results that the hydrogenation of the benzene to cyclohexane can be used as standard reaction for the study of the $Ni-Cr_2O_3$ catalyst activity as obtained in our laboratory by different procedures provided that a strict standardization of the experimental conditions is achieved.

The results of this research suggest the following conditions: the molar benzene/hydrogen ratio 0.2 (the saturation temperature of hydrogen with benzene: 34°, working pressure 1 atm), reaction temperature 156°, the quantity of catalysts used for measurements: 0.200 g, granulation 0.4 – 0.5 mm, the flow of hydrogen passing through the catalytic layer: 1 ... 3 l/h, activation time 15 hours, the area of the catalytic vessel 1 cm^2. The installation for the comparative measurements of the activity of different Ni catalysts of our laboratory, works under these experimental conditions, serving to the control of a pilot production.

CONCLUSIONS

1. The hydrogenation of benzene to cyclohexane in the presence of the catalyst $Ni-Cr_2O_3$ prepared in our laboratory by different methods takes place following a linear kinetic law,[5] which permits the calculation of the rate constant and the half-life period of the reaction.

2. The catalyst must be activated with the reaction mixture for 15 to 20 hours at 156° in order to obtain the working at a constant rate (for the measuring of the catalytic activity as well as for the use of the catalyst).

3. The activation energy of the reaction in the presence of the catalyst $Ni-Cr_2O_3$ is 10 kcal/mol, the reaction is rapid with a short half-life period; these conditions must be fulfilled when experimenting the catalyst in a dynamic regime.

4. The hydrogenation reaction of benzene can be used as a standard reaction for the characterization of the different catalyst samples obtained in our laboratory and for their resistance to poisoning by hydrogen sulphide.

5. Based on the results of this work, an experimental standard method has been indicated for the determination of the comparative activity of nickel catalysts of different origin.

NOTE FOUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1967 AUG 17

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală** (Traité de biochimie végétale), Ire partie, **Fitochimie**, Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei ; IIe vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei, IIIe vol., 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964, 133 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), traduit du russe, 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p. + 3 pl., 13,90 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24.–27. September 1961), 1963, 627 p. + 4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

À PARAÎTRE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală** (Traité de biochimie végétale), Ire partie, **Fitochimie**, IVe vol.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires).

I. P. „Informaţia" – c. 5333

43426

Lei 12

F1103

R

REFERATIVA

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 12
N° 6
Juin 1967

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

12, 605–752 (1967), Bucarest

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Pr G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU.

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an.

Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE
23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 12, N° 6 Juin 1967

Page

I. DICK, R. BACALOGLU und A. MAURER, Ultrarotspektren von Komplexverbindungen der Pyrazolonreihe. I. Struktur der N-substituierten 4-Aminoantipyrinverbindungen und ihrer Salze mit komplexen Anionen. . . . . 607–616 ✓

I. DICK, R. BACALOGLU und A. MAURER, Ultrarotspektren von Komplexverbindungen der Pyrazolonreihe. II. Struktur von Chelatkomplexen der N-substituierten 4-Amino-antipyrinderivate mit verschiedenen Elementen 617–627 ✓

I. DICK, R. BACALOGLU und A. MAURER, Ultrarotspektren von Komplexverbindungen der Pyrazolonreihe. III. Die Struktur der Komplexverbindungen des Antipyrins mit Co^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}, Fe^{+3} und NCS^{-} bzw. des 4-Amino-antipyrins mit Be^{+2} 629–633

SOFIA MARCHIDAN, GH. FACSKO and C. DRĂGULESCU, Polarographic study of niobium(V) reduction in hydrochloric acid-thiocyanate medium 635–644

GH. MARCU und AL. BOTAR, Papierelektrochromatographische Untersuchung der Bildung von Verbindungen des Urans und einiger Begleitelemente in Gegenwart von Essigsäure. I. Trennung des UO_2^{2+} von Y^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3} , Co^{2} , Ni^{2+}, Cu^{2+}, Sr^{2+} und Cs 645–651

GH. MARCU, FL. TOLEA et V. SĂCELEAN, L'analyse des solutions d'uranyle par la méthode des réflexions des radiations β. II. L'analyse des solutions d'azotate d'uranyle en présence de Al, Fe, Co, Ni, Cu et Pb. 653–657

E. POPPER, L. ROMAN, ELEONORA TABĂRĂ et MARIA ŞERBAN, Un nouvel indicateur d'adsorption utilisé en argentométrie . . . . 659–666 ✓

P. SPACU and ILEANA ALBESCU, Refractometric study on the formation of dysprossium complex halides 667–670

P. SPACU et SILVIA PLOŞTINARU, Composés nouveaux du lutétium et du terbium avec des acides organiques 671–675

I. SCONDAC, ADELHEID ROMAN and M. DIMA, Polymers with reactive groups. IV. Potentiometric titration of methacrylic acid N-vinyl-pyrrolidone copolymers and of their potassium salts 677–689

GABRIELA NICOLAU, O. MAIOR et DOINA CILIEVICI, Recherches dans le domaine des composés d'insertion. Composés d'insertion de la thiourée avec des hétérocycles phénoxathiiniques 691–696

C. BODEA, V. FĂRCĂŞAN and TEODORA PANEA, Synthetical phenothiazine glycosides. I. O-glucosides of 3-hydroxy-1,7,9-trichloro-phenothiazine and N-glucosides of phenothiazine . . . . 697–700 ✓

Rev. Roumaine Chim.

12, 605–752 (1967), Bucarest

C. BODEA, G. NEAMŢU und V. TĂMAŞ, Partialsynthesen von Dehydro-carotinoiden. VI. Dehydro-carotinoide aus Lycoxanthin-palmitat 701–703

N. BĂRBULESCU, C. GREFF and C. BĂLĂIŢĂ, Synthesis of oxazolidinic dispirans 705–714

I. MATEI, GH. MANDRIC, VALENTINA ŢĂRANU and I. A. SCHNEIDER, Polybenzimidazoles derived from 3,4,3′,4′-tetraaminodiphenylmethane . 715–719

Z. GROPŞIANU, D. KOHN und A. IOVI, Beitrag zum Studium des Verdampfens von Harnstofflösungen. II 721–725

FLORICA BĂRBULESCU, VIORICA PETRESCU and J. PĂUN, Membrane potentials with ion-exchange membranes. II. Graphite oxide cation-exchange membrane 727–730

O. RADOVICI et G. KOVÁCS, La corrosion intergranulaire des alliages de Al–5Mg et Al–4Cu 731–736

I. G. MURGULESCU, T. ONCESCU und Z. SIMON, Redoxreaktionen der komplexen Oxalate einiger dreiwertiger Übergangsmetalle. I. Trioxalationen 737–742

CONST. GH. MACAROVICI, C. STANISAV et G. NIAC, La cinétique et le mécanisme de la réaction entre l'ion hexaaquochromique et l'ion polyphosphate 743–750

ELENA VOLANSCHI and MIHAELA HILLEBRAND, Spectral study of the positive ions of phenoxathiin and its sulphoxide 751–752

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 607 – 616 (1967)

ULTRAROTSPEKTREN VON KOMPLEXVERBINDUNGEN DER PYRAZOLONREIHE. I

STRUKTUR DER N-SUBSTITUIERTEN 4-AMINO-ANTIPYRINVERBINDUNGEN UND IHRER SALZE MIT KOMPLEXEN ANIONEN

I. DICK, R. BACALOGLU und A. MAURER

aus der Abteilung für Anorganische Chemie der Akademie, Forschungsstelle Timişoara, Bd. Mihai Viteazul, 24

Eingegangen am 11. Mai 1966

Es werden Ultrarotspektren im Bereiche 4000—400 cm^{-1} des 4-Amino-, 4-Methylamino-, 4-Dimethylamino-1-phenyl-2, 3-dimethyl-5-pyrazolons beschrieben. An Hand der Spektren wird bewiesen, daß 4-Amino- und 4-Methylamino-antipyrin in fester Form als Amin-Tautomer vorliegen. In den Salzen des Amino-antipyrins und seiner N-substituierten Verbindungen ist das Proton an das Carbonylsauerstoffatom gebunden. Die so erhaltene Hydroxylgruppe bildet mit dem Aminstickstoff eine Chelatprotonbindung. In den untersuchten komplexen Anionen $[Me^{II}(NCS)_4]^{-2}$ wird die NCS-Gruppe durch das Metall mittels des N-Atoms koordiniert.

Mit den Komplexverbindungen der Pyrazolonreihe beschäftigen sich zahlreiche Arbeiten der Fachliteratur, hauptsächlich wegen ihrer vielfachen Verwendung in der analytischen Chemie.[1] Die Struktur dieser Verbindungen ist jedoch kaum bekannt.

In einigen, vor kurzem veröffentlichten Arbeiten, haben wir neue Metallkomplexe des Co, Ni, Cd, Zn, Be, Bi und Hg mit 4-Aminoantipyrin und seinen N-methylierten Verbindungen als Ligand und mit verschiedenen Anionen beschrieben.[2-5]

---

[1] A. I. Bussew, V. K. Akhimow und S. I. Gussew, *Uspekhi Khim.*, **34**, 565 (1965).

[2] I. Dick und C. Drugarin, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **8**, 205 (1961).

[3] I. Dick und A. Maurer, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **9**, 257 (1962).

[4] I. Dick und A. Maurer, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **10**, 61 (1963).

[5] I. Dick und A. Maurer, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 633 (1965).

Einige dieser Verbindungen dienten uns als Grundlage verschiedener Bestimmungsverfahren.[6–14]

Es wurde darauf hingewiesen, daß je nach Bedingungen (pH, Temperatur, Reaktanten) sich verschiedene Komplexarten mit einer bestimmten Struktur bilden können. Bei einigen wurde die Bildung einer kovalenten Ringstruktur, das heißt einer Chelatstruktur vorausgesetzt.[2–5] Wir versuchten die Verbindungen auf Grund ihrer Leitfähigkeit, Absorptionsspektren im Ultraviolett u.a. genauer zu formulieren, um die diesbezüglichen Widersprüche des Schrifttums der letzten Jahre einer Klärung näher zu bringen. Gleichzeitig wurde darauf hingewiesen, daß die Struktur und damit die Widersprüche wohl nur mittels der Ultrarotspektren geklärt werden können.[5]

Die vorliegenden, wie auch andere gleichzeitig unternommene, aber noch nicht veröffentlichte Untersuchungen, bringen eine neue Unterlage für unsere Voraussetzungen.

Die Fachliteratur bietet nur wenig Anhaltspunkte, wie Allgemeines über UR-Spektren einiger Pyrazolonderivate,[15–22] Ultrarotspektren des Antipyrins[15,21,23] und des Dimethylamino-antipyrins,[24] letztere jedoch nur spärlich ausgewertet.

An Hand der Ultrarotspektren und im Einklang mit unseren früheren Formulierungen,[2–5] konnten wir nach der Struktur, drei Komplexarten unterscheiden:

1. Salze komplexer Anionen $[Me^{II}X_4]^{-2}\,(H\,Ad)_2^+$ oder $[Me^{III}X_4]^-\,(H\,Ad)^+$;

2. Chelatverbindungen, in welchen das Metallatom 1, 2 oder 3 Moleküle des Liganden koordiniert: $[Me^{II}\,Ad\,X_2]$, $[Me^{II}Ad_2X_2]$ und $[Me^{II}Ad_3]\,X_2 \cdot H_2O$;

---

[6] I. Dick, Actas Do Congresso, III. Bd. Lisabonn, 1956; *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **4**, 47 (1957).

[7] I. Dick und I. Ristici, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **4**, 55 (1957).

[8] I. Dick, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **6**, 99 (1959).

[9] I. Dick, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **6**, 15 (1959).

[10] I. Dick und I. Ristici, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **6**, 47 (1959).

[11] I. Dick, *Farmacia*, **8**, 557 (1960).

[12] I. Dick und I. Ristici, *Farmacia*, **9**, 525 (1961).

[13] I. Dick, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **9**, 145 (1962).

[14] I. Dick und I. Ristici, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **9**, 269 (1962).

[15] J. Lecompte, F. J. Tabory und E. Gray, *Bull. Soc. chim. France*, **1947**, 779.

[16] R. Hüttel, E. Wagner und B. Sickenberger, *Liebigs Ann. Chem.*, **607**, 109 (1957).

[17] R. Janssen und H. Ruyssdaert, *Bull. Soc. chim. belges*, **67**, 270 (1958).

[18] L. A. Carpino, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5796 (1958).

[19] S. Refn, *Spectrochim. Acta*, **17**, 40 (1961).

[20] A. R. Katritzky und F. W. Maine, *Tetrahedron*, **20**, 315 (1964).

[21] A. R. Katritzky und F. W. Maine, *Tetrahedron*, **20**, 299 (1964).

[22] A. R. Katritzky und A. P. Ambler, „Infrared Spectra" aus „Physical Methods in Heterocyclic Chemistry", Academic Press, New York, London, 1963.

[23] A. I. Bussew und V. K. Aknimow, *Talanta*, **11**, 1657 (1964).

[24] W. Krohs, *Chem. Ber.*, **88**, 867 (1955).

3. Komplexverbindungen mit den allgemeinen Formeln : $[Me^{II}Antp_2(NCS)_2]$, $[Me^{III}Antp_3(NCS)_3]$ und $[Be\ Ad_2](NCS)_2$ wobei Me^{II} = Ni, Co, Zn, Cd, Hg ; Me^{III} = Bi, Fe ; Ad = Amino-, Methylamino-, oder Dimethylamino-antipyrin ; Antp = Antipyrin, X = J^-, SCN^-.

AUSWERTUNG DER VERSUCHE

In vorliegender Arbeit werden die Ultrarotspektren der Liganden als solche, und ihrer Salze mit komplexen Anionen beschrieben und ausgewertet, und in zwei weiteren Arbeiten jene der übrigen Verbindungen.

A. *Amino-antipyrin und seine N-substituierten Verbindungen*

In Abb. 1 ist als Beispiel das Ultrarotspektrum des Amino-antipyrins (im Bereiche 4000 – 400 cm^{-1}) vorzufinden.

Es wurden auch die UR-Spektren der methansulfonsauren Derivate des Amino-antipyrins ausgeführt da sie als Ausgangsmaterial für einige Komplexe verwendet wurden, wobei eine hydrolytische Spaltung der Methansulfongruppe stattfindet.

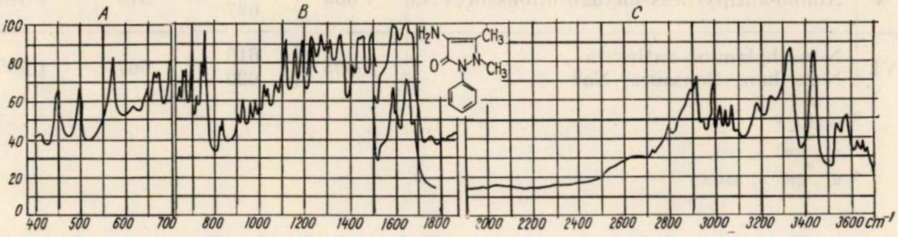


Abb. 1. — Ultrarotspektrum des Amino-antipyrins.

In Tabelle 1 sind die charakteristischen Absorptionsbanden des Amidsystems, der Doppelbindung des Pyrazolonrings, und der exocyklischen Aminogruppe, so wie auch die der Methansulfongruppen der Verbindungen V und VI zusammengefaßt.

In den Spektren ist die der Valenzschwingung der $>C=O$-Gruppe entsprechende Absorptionsbande der Wellenzahl 1670 – 1645 cm^{-1} zu beobachten, die im allgemeinen der Lage dieser Gruppe des Pyrazolonsystems entspricht. [15, 17–22] In den Spektren konnten auch die, den Deformationsschwingungen in und außerhalb der Gruppenebene von $>C=O$ entsprechenden Banden zwischen 660 – 600 cm^{-1}, bzw. 590 – 560 cm^{-1} nachgewiesen werden. [25]

Die Valenzschwingungen $-N-H$ der $-NH_2$- oder $-NHR$-Gruppen aus den Verbindungen II, III und V im bekannten Bereiche,[25–27] u. zw.

---

[25] C.N.R. Rao, „Chemical Applications of infrared Spectroscopy", Academic Press, New York—London, 1963.

[26] L. J. Bellamy „The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Methuen and Co Ltd., London, John Wiley and Sons Inc., New York, 1960.

[27] N. Jones und C. Sandorfy „The Application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure" in „Technique of Organic Chemistry", Ed. A. Weissberger Interscience Publishers Inc., New York, 1956.

Tabelle

Nr.	Verbindung	$>C=O$			$>C=C<$
		$\nu_{C=O}$	$\delta_{O=C-N}$	$\gamma_{C=O}$	$\nu_{C=C}$[a]
I	Antipyrin	1 667	616	585	1 555
II	Amino-antipyrin	1 650	617	575	1 555
III	Methylamino-antipyrin	1 645	660	587	1 555
IV	Dimethylamino-antipyrin	1 665	603	560	1 565
V	Amino-antipyrin-N-methansulfonsaures Na	1 665	612 627	570	1 570
VI	N-methylamino-antipyrin-N-methansulfonsaures Na[d]	1 665	610 620	567	1 565

[a] Schulter

[b] ν_{as} und ν_s frei

[c] ν_{as} und ν_s assoz.

Tabelle

Nr.	Verbindung	Pyrazolonring Skelettschwingungen				
I	Antipyrin	1 225	1 100	1 025	985	815
II	Amino-antipyrin	1 232	1 110	1 025	985 965	835
III	Methylamino-antipyrin	1 187	1 102	1 015	995	860
IV	Dimethylamino-antipyrin	1 195	1 100	1 020	955	815
V	Amino-antipyrin-N-methansulfonsaures Na	?*	1 110	1 020	962	805
VI	N-methylamino-antipyrin-N-methansulfonsaures Na	?*	1 100	?*	980	830

* überdeckt

1

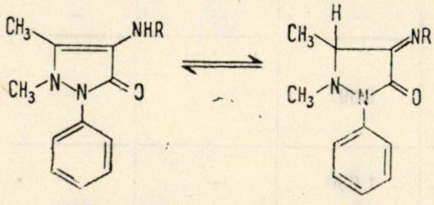
$C-NR_2(NHR, NH_2)$			$-SO_3^{\ominus}$			
			ν_{S-O}		δ_{S-O}	
ν_{C-N}	ν_{N-H}	δ_{N-H}	*as*	*s*	I	II
—	—	—	—	—	—	—
1 355 1 120	3 438 3 330 [b] 3 245 3 185 [c]	1 592	—	—	—	—
1 300 1 155	3 335	1 630	—	—	—	—
1 315 1 130	—	—	—	—	—	—
1 280 1 140	3 320 3 332	1 645	1 210	1 175 1 185	524	1 040
1 340 1 155	—	—	1 205	1 175 1 185	535	1 060

[d] Enthält 1 Mol Kristallisationswasser, welchem die Banden bei 1630 cm^{-1} (δ_{OH}), 3470 cm^{-1} ($\nu_{s\,OH_2}$) und 3530 cm^{-1} ($\nu_{as\,OH_2}$) zugeschrieben werden.

2 A

Aromatischer Ring							
Skelettschwingungen			Deformationsschwingungen C—H				Valenzschwingung C—H
			in der Ebene			außerhalb der Ebene	
1 580 1 595	1 505 1 485	1 455	1 135 1 155	1 080	1 052	772	3 020, 3 045 3 070, 3 098
1 605	1 500	1 460	1 160	1 075	1 040	760	2 990, 3 022 3 045, 3 072
1 592	1 492	1 460	1 160	1 075	1 055	765	2 980, 3 005 3 040, 3 060
1 597	1 505 1 490	1 465	1 140	1 075	1 040	772	2 975 2 990, 3 030 3 060
1 597	1 502	1 462	1 140	?*	?*	760	2 990, 3 007 3 041, 3 065 3 098
1 597	1 505	1 465	1 132	1 050	1 040	762 752	2 980, 3 037 3 070

3450 – 3100 cm^{-1}, bewiesen, daß diese Verbindungen in Kristallform als Amintautomer (VII) vorliegen. Übrigens führt auch die Absorptionsbande im Bereiche 1570 – 1555 cm^{-1}, welche wir im Einklang mit verschiedenen Literaturangaben über Pyrazolonringe im allgemeinen [15,19–22] der Doppelbindung C=C dieses Tautomeren zuschrieben, zu derselben Struktur



VII VIII

Selbstverständlich ist in den N-disubstituierten Verbindungen IV und VI nur die Amin-Tautomerform möglich. Auch in diesem Falle lag die Frequenz der Doppelbindung in demselben Bereiche.

Die ionisierte Sulfongruppe der Verbindung V und VI erscheint durch die Valenz- (antisymmetrisch und symmetrisch) und Knickschwingungen der S–O-Gruppe im bekannten Bereiche.[28]

Tabelle 2 B

Nr.	Verbindung	C–CH$_3$				N–CH$_3$		
		δ_{CH_3}		ν_{CH_3}		δ_{CH_3}		ν_{CH_3}
		as	*s*	*as*	*s*	*as*	*s*	
I	Antipyrin	1 437	1 372	2 920	2 970	1 420 1 400	1 325 1 305	2 770 2 820
II	Amino-antipyrin	1 440	1 370	2 890	2 920	1 410	1 315 1 300	2 800
III	Methylamino-antipyrin	1 440	1 345	2 880	2 960	1 410	1 310	2 845 2 800
IV	Dimethylamino-antipyrin	1 455	1 375	2 870	2 940	1 415	1 345	2 782 2 830
V	Amino-antipyrin-N-methansulfonsaures Na	1 445	1 365	2 902	2 940	1 410	1 315	2 807
VI	N-methylamino-antipyrin-N-methansulfonsaures Na	1 440	1 355	2 880	2 910	1 415	1 305	2 815 2 850

In Tabelle 2A und 2B sind die Schwingungen zu finden, welche wir in Einklang mit den Literaturangaben dem Pyrazolonring [21,22] und seinen Substituenten [25–27] zuschreiben.

---

[28] S. Detoni und D. Hadzi, *Spectrochim. Acta*, **11**, 601 (1957).

B. *Salze des Amino-antipyrins und seiner Verbindungen mit komplexen Anionen*

Behandelt man saure Lösungen (pH=6–1) des Dimethylamino-antipyrins, mit Lösungen der komplexen Anionen $[Co(NCS)_4]^{-2}$, $[Zn(NCS)_4]^{-2}$, $[Be(NCS)_4]^{-2}$, $[Cd\,J_4]^{-2}$ und $[Hg\,J_4]^{-2}$ so erhält man die entsprechenden Verbindungen als schwerlösliche Niederschläge (IX–XIII).[5,29–31*] Die Verbindungen IX und X werden in einer weiteren Arbeit vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus noch ausführlicher behandelt.[**]

Zur Herstellung der Salze des Amino- und Methylamino-antipyrins mit den komplexen Anionen $[Hg\,J_4]^{-2}$ und $[Bi\,J_4]^{-}$ verfährt man ähnlich (XVI–XIX).[5] Hingegen konnten die Salze mit $[Zn(NCS)_4]^{-2}$ und $[Co(NCS)_4]^{-2}$ auf diesem Wege nicht in reinem Zustande erhalten werden, wahrscheinlich infolge der geringen Fällungsgeschwindigkeit, was zwischendurch eine Verharzung der Base bedingt. Auch könnten die Metallionen des komplexen Anions dabei katalytisch mitwirken. Deshalb verwendeten wir 4-N-methylamino-antipyrinmethansulfonsaures Na, das in saurer Lösung infolge einer hydrolytischen Spaltung, die organische Base nur allmählich befreit, die sich dann an der Salzbildung beteiligen kann (XIV–XV).[2,4]

In Abb. 2 ist das Ultrarotspektrum der Verbindung $[Zn(NCS)_4]^{-2}$ $(mAmH)_2^+$ im Bereiche 4000 – 400 cm^{-1} als Beispiel wiedergegeben.

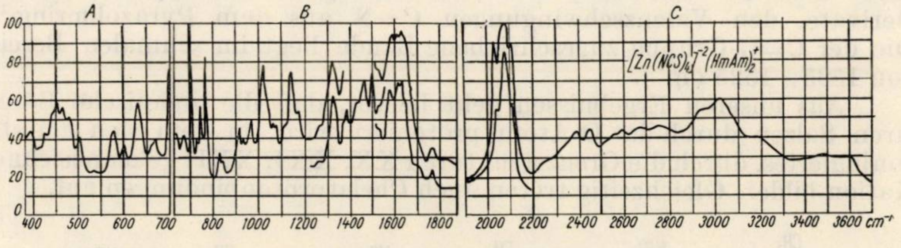


Abb. 2. – Ultrarotspektrum des $[Zn\,(NCS)_4]^{-2}\,(mAm\,H)_2^+$.

Die übrigen Spektren weichen von denen der Abb. 2 nicht wesentlich ab und werden deshalb nicht beigefügt.

In Tabelle 3 ist die Auswertung der Spektren dieser Verbindungen zusammengefaßt.

Die gut ausgeprägte Bande im Bereiche 1670–1645 cm^{-1}, die wir der Valenzschwingung der $>C=O$-Gruppe zuschrieben, verschwindet und statt ihrer erscheint eine Reihe von Banden im Bereiche 2900–2580 cm^{-1}, die den Valenzschwingungen –OH der stark assoziierten Hydroxylgruppen entsprechen.[25,26] Tatsächlich wurden die Schwingungen einer Reihe von Hydroxylpyrazolen in demselben Sinne gedeutet.[19]

---

[29] P. Souchay, *Bull. Soc. chim. France,* [5] **7,** 797 (1940).

[30] V. P. Zhivopistsew, *Zhur. obshchei Khim.,* **21,** 481 (1951).

[31] S. I. Gussew, *Zhur. analit. Khim.,* **1,** 114 (1946).

[*] J. Dick und A. Maurer, unveröffentlicht.

[**] J. Dick und I. Ristici, unveröffentlicht.

Tabelle

Nr.	Verbindung	C–OH			
		ν_{C-O}	δ_{OH}	γ_{OH}	ν_{OH}
IX	$[Co(NCS)_4](PyrH)_2$ [a]	1 020	1 380	632	2 600, 2 645, 2 680
X	$[Zn(NCS)_4](PyrH)_2$ [a]	1 020	1 380	632	2 600, 2 645, 2 680
XI	$[Be(NCS)_4](PyrH)_2$ [a]	1 020	1 385	?[d]	2 600, 2 640, 2 680
XII	$[CdJ_4](PyrH)_2$ [a]	1 020	1 380	635	2 590, 2 630, 2 670
XIII	$[HgJ_4](PyrH)_2$ [a]	1 020	1 380	635	2 590, 2 630, 2 670
XIV	$[Co(NCS)_4](mAmH)_2$ [b]	1 020	1 378	630	2 580, 2 650, 2 760
XV	$[Zn(NCS)_4](mAmH)_2$ [b]	1 020	1 380	630	2 590, 2 680, 2 760
XVI	$[HgJ_4](mAmH)_2$ [b]	1 020	1 400	635	2 640, 2 730, 2 840
XVII	$[BiJ_4](mAmH)$ [b]	1 035	1 370	630	2 630, 2 710, 2 800
XVIII	$[HgJ_4)(AmH)_2$ [c]	1 020	1 380	630	2 600, 2 740, 2 860
XIX	$[BiJ_4](AmH)$ [c]	1 025	1 375	630	2 640, 2 800, 2 900

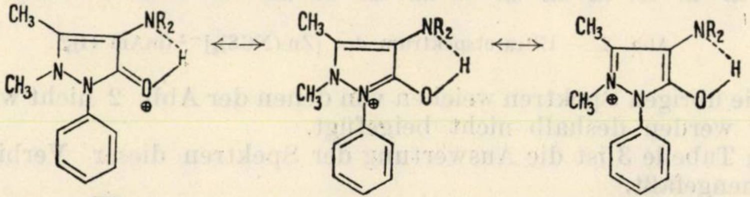
[a] Pyr = Dimethylamino-Antipyrin (Piran)

[b] mAm = Methylamino-antipyrin

[c] Am = Amino-antipyrin

Es wurden noch Banden der Wellenzahlen 1020 cm^{-1}, 1400—1370 cm^{-1} bzw. 635—630 cm^{-1} beobachtet, welche sowohl den Valenzschwingungen C—O als auch den Deformationsschwingungen —OH (in und außerhalb der Ebene) zugeordnet werden konnten.[25, 26] Die Bande vom Werte 1640—1605 cm^{-1} entspricht nach Literaturangaben über Pyrazol und seine Derivate, den Valenzschwingungen C=N aus dem Pyrazolonring.[19, 21] Die der C=C-Gruppe zugeschriebene Bande liegt im schmalen Bereiche von 1535—1525 cm^{-1}.

Aus unseren Ergebnissen geht hervor, daß die organische Base in ihren Salzen durch das O-Atom protoniert wird, in dem sich ein stark konjugiertes, durch die Grenzstrukturen XX, XXI, XXII gekennzeichnetes Kation bildet. Gleichzeitig treten auch Chelatprotonbindungen auf.



XX XXI XXII

Diese Schlußfolgerungen stimmen vollkommen mit den allgemeinen Angaben über die Salzbildung der Amiden überein. Auch durch mechanisch-quantische Berechnungen und physikalisch-chemische Messungen erwies sich in letzteren Verbindungen das Sauerstoffatom als Protonträger.[32]

Übrigens wertet Bussew und Akhimov im Falle einiger Salze des Antipyrins mit $[OsCl_6]^{-2}$, $[OsBr_6]^{-2}$, $[IrCl_6]^{-2}$ und $[IrBr_6]^{-2}$ die Ultra-

---

[32] M. H. Palmer, *Chem. and Ind.*, **1963**, 589.

3

Pyrazolonring		C–NR$_2$(NHR,NH$_2$)			Pyrazolonring				
$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	ν_{C-N}	ν_{N-H}	δ^{e}_{NH}	Skelettschwingungen				
1 622	1 535	1 330, 1 150	—	—	1 180	1 130	977	915	835
1 620	1 535	1 330, 1 150	—	—	1 182	1 130	980	917	830
1 625	1 535	1 330, 1 150	—	—	1 182	1 132	980	920	830
1 617	1 525	1 335, 1 150	—	—	1 180	1 130	980	923	835
1 615	1 530	1 335, 1 150	—	—	1 180	1 130	980	921	835
1 630	1 525	1 520, 1 140	3 020	1 620	1 185	1 130[d]	965	915	825
1 635	1 530	1 320, 1 140	3 020	1 620	1 175	1 115	965	915	825
1 630	1 530	1 327, 1 145	3 320	1 620	1 192	1 115	970	917	825
1 640	1 535	1 320, 1 140	3 320	1 620	1 210	?[d]	970	917	815
1 607	?[d]	1 340, 1 135	3 460 3 300	1 570	1 175	1 115	967	910	835
1 620	?[d]	1 335	?	?	1 175	1 110	975	910	835

[d] überdeckt.

[e] ganz oder teilweise durch die Skelettschwingungen des Phenylrestes überdeckt

rotspektren ebenfalls im Sinne einer Protonierung durch das Sauerstoffatom aus.[24]

Die Skelettschwingungen des Pyrazolonsystems erleiden in den Salzen im Vergleich zu den Grundverbindungen eine Verlagerung, die jedoch nur schwer zu erörtern ist.

Da die charakteristischen Frequenzen der Substituenten des Pyrazolonringes durch Salzbildung fast unverändert bleiben, wurden sie nicht in Tabellen erfaßt.

Tabelle 4 enthält die Banden die wir den Grundschwingungen wie auch einer Obertonschwingung der Thiocyangruppe aus den Verbindungen IX–XI und XIV–XV zuschreiben.

Tabelle 4

Nr.	Verbindung	Me–N=C=S			
		ν_1 $\nu_{C\equiv N}$ oder ν_{as} SCN	ν_3 ν_{CS} oder ν_s SCN	ν_2 δ_{SCN}	$2\times\nu_2$
IX	[Co (NCS)$_4$] (PyrH)$_2$	2 065	840	480 465	965
X	[Zn (NCS)$_4$] (PyrH)$_2$	2 072	830[a]	482	965
XI	[Be (NCS)$_4$] (PyrH)$_2$ [b]	2 100	855	465 477	?[a]
XIV	[Co (NCS)$_4$] (mAmH)$_2$	2 070	845	465 470	?[a]
XV	[Zn (NCS)$_4$] (mAmH)$_2$	2 080	840	465 482	?[a]

[a] überdeckt

[b] im Falle dieser Verbindung wurde auch die der Valenzschwingung Be–N entsprechende Bande (wahrscheinlich sym und antisym) im Bereiche 615 und 895 cm^{-1} gefunden

Wie ersichtlich, erscheinen die Banden im Bereiche 2100—2065 cm^{-1}, 855—830 cm^{-1} und 480—465 cm^{-1}, die laut Literaturangaben den durch das N-Atom koordinierten Thiocyangruppen entsprechen.[33-37]

Es wurden auch die Spektren der Salze des Antipyrins mit $[BiJ_4]^-$ und $[HgJ_4]^{-2}$ untersucht. Ihre Auswertung ist jedoch schwierig, da keine einzelnen Banden, sondern Absorptionszonen erscheinen, was auf keine einheitliche Struktur hinweist. Es besteht die Möglichkeit einer, wenigstens teilweisen, uneinheitlichen Polymerisation des Antipyrins während der Salzbildung, wodurch Salze dieser Polymere entstehen können.

VERSUCHSTEIL

Die UR-Spektren wurden mit dem Doppelstrahlgerät UR-10 des VEB Carl Zeiss Jena und Prismen aus KBr (400—700 cm^{-1}), NaCl (700—1800 cm^{-1}) und LiF (1800—4000 cm^{-1}) aufgenommen. Dazu wurden Nujol- (4000—1360, 1510—2000 cm^{-1}) und Hexachlorbutadien-Suspensionen (1220—1560, 1900—4000 cm^{-1}) zwischen KBr-Fenstern verwendet. Ausnahme bildeten die Salze des $[BiJ_4]^-$, deren Spektren infolge des großen Refraktionsindexes, in KBr-Preßlingen aufgenommen wurden.

Wir verwendeten :

Antipyrin und Pyramidon reinst (Piran des Arzneimittelkombinats Bukarest)

Amino-antipyrin, welches durch Nitrosierung und Reduzierung des Antipyrins[38,39] und nachheriger Reinigung durch Schiffsche Base mit Benzaldehyd[40] erhalten wurde.

Methylamino-antipyrin, amino-antipyrin-N-methansulfonsaures Na und methylamino-antipyrin-N-methansulfonsaures Na, pharmazeutische Präparate der Hoechst-Werke, Frankfurt a. M.

---

[33] J. Fujita, K. Nakamoto und M. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3295 (1956).

[34] M. M. Chamberlain und J. C. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6412 (1959).

[35] P. C. H. Mitchell und R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1912.

[36] J. Lewis, R. S. Nyholm und P. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4590.

[37] A. Tramer, *J. Chim. phys.*, **59**, 232 (1962).

[38] L. Knorr, *Liebigs Ann. Chem.*, **238**, 137, 160, 203 (1887).

[39] K. Winterfeld, „Praktikum der organischen-präparativen pharmazeutischen Chemie", 4. Aufl. 1955, S. 162.

[40] D. Schwyzer, „Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte", Verlag J. Springer, Berlin, 1931, S. 170.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 617 – 627 (1967)

ULTRAROTSPEKTREN VON KOMPLEXVERBINDUNGEN DER PYRAZOLONREIHE. II

STRUKTUR VON CHELATKOMPLEXEN DER N-SUBSTITUIERTEN 4-AMINO-ANTIPYRINDERIVATE MIT VERSCHIEDENEN ELEMENTEN

I. DICK, R. BACALOGLU und A. MAURER

aus der Abteilung für Anorganische Chemie der Akademie,
Forschungsstelle Timişoara, Bd. Mihai Viteazul, 24

Eingegangen am 10. Juni 1966

Es werden Ultrarotspektren im Bereiche 4000 – 400 cm^{-1} der Komplexverbindungen des 4-Amino-, 4-Methylamino- und 4-Dimethyl-amino-5-pyrazolons mit Ni, Co, Cd, Zn und Hg untersucht. An Hand der Spektren konnten drei Komplextypen nachgewiesen werden:

$[Me^{II}\ Ad_3]X_2 \cdot H_2O$(I), $[Me^{II}\ Ad_2X_2]$ (II) und $[Me^{II}\ AdX_2]$ (III). In sämtlichen Typen verhalten sich 4-Amino-antipyrin und seine N-methylierten Verbindungen als zweizähnige Liganden, die zur Metallchelatringbildung fähig sind. Somit bestätigen sich unsere früheren Voraussetzungen über die Chelatstruktur dieser Verbindungen. Im Verbindungstyp II wird $X = J^-$ und NCS^- durch das Metallatom koordiniert (NCS^- mittels des N-Atoms), während sie im Verbingungstyp III zwischen zwei Metallatomen Brücken bilden, wodurch die Komplexverbindungen ein hochmolekuläres Gepräge erhalten.

In der ersten Veröffentlichung dieser Reihe unserer zur Strukturaufklärung unternommenen Versuche, wurden die Ultrarotspektren des Amino-antipyrins, seiner N-alkylierten Verbindungen und ihrer Salze mit den komplexen Anionen des Co, Zn, Cd, Hg, Be, Bi und SCN^- oder J^- untersucht. [1]

Wie dabei bereits erwähnt wurde, können unter bestimmten Bedingungen die genannten Metalle durch Koordinieren von ein, zwei oder drei Molekülen Amino-antipyrin oder dessen N-substituierten Derivaten, Chelatkomplexe mit folgender Allgemeinformel bilden : $[MeAd\ X_2]$ (III),

---

[1] I. Mitt., I. DICK, R. BACALOGLU und A. MAURER, *Rev. Roumaine Chim.*, 12,607 (1967).

$[MeAd_2X_2]$(II), $[MeAd_3]X_2 \cdot H_2O$ (I), wo Ad = Amino-, Methylamino- oder Dimethylamino-antipyrin.

In dieser Arbeit werden die Ultrarotspektren dieser Verbindungen untersucht.

AUSWERTUNG DER VERSUCHE

Im Gegensatz zu den aus saurer Lösung erhaltenen Salzen mit komplexen Anionen, bilden sich mit Amino-antipyrin und seinen Derivaten, in wäßrigen oder alkoholisch-wäßrigen, neutralen oder fast neutralen Lösungen, Chelatverbindungen in Form von schwerlöslichen Niederschlägen. Die Bildung des einen oder anderen Typs der Chelatverbindung I, II und III ist durch die Art des Liganden (primäres, sekundäres oder tertiäres Amin), des Metalls, des Anions und auch durch die Temperatur bedingt.

Amino-antipyrin bildet in Gegenwart von J^- mit Ni^{+2}, Co^{+2}, Zn^{+2} und Cd^{+2}, Chelatverbindungen vom Typ I (IV—VII), während mit denselben Metallen, in Gegenwart von NCS^- sich die Chelatverbindungen des Typs II (X—XIII) bilden. [2-5] Cd bildet, gegen Erwartung, mit NCS^- und Amino-antipyrin, bei pH = 2, eine Chelatverbindung vom Typ I (VIII) des komplexen Anions $[Cd(NCS)_4]^{-2}$ und nicht dessen Salz.

Verwendet man Methylamino-antipyrin als Komplexbildner, gelingt es in einem einzigen Falle eine Chelatverbindung des Typs I zu erhalten, u. zw. mit Zn^{+2} und J^- (IX) [3]; Ni und Co bilden mit NCS^- die Chelatverbindungen des Typs II (XIV—XV), [5] während Cd nur Chelatverbindungen des Typs III (XXI, XXII) bildet. [2]

Dimethylamino-antipyrin führt mit Ni, Co, Zn und Cd zu den Chelatverbindungen des Typs II (XVI—XX), [6] hingegen liefert das Cd in saurer Lösung Chelatverbindungen des Typs III (XXIII—XXIV). [6] Die Komplexe des Ni, Co, Zn und Cd mit diesem Ligand und NCS^- werden in einer anderen Arbeit vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus (einschließlich Ultrarotspektren) noch ausführlicher behandelt. *

Hg bildet in heißer, 95% alkoholischer Lösung mit Dimethylamino-antipyrin und J^- das Chelat XXV, Typ III.[7] Die von uns unter denselben Bedingungen wie XXV erhaltene Verbindung des Hg mit Amino-antipyrin und J^-, wurde bei genauerer Untersuchung als nicht genügend rein befunden.[5] Das Amino-antipyrin erleidet in diesem Falle während der Komplexbildung scheinbar eine teilweise Polymerisation oder Polykondensation.

---

[2] I. Dick und A. Maurer, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **9**, 257 (1962).

[3] I. Dick und A. Maurer, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **10**, 61 (1963).

[4] I. Dick und A. Maurer, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 633 (1965).

[5] I. Dick und C. Drugărin, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **8**, 205 (1961).

[6] P. Souchay, *Bull. Soc. chim. France*, [5] **7**, 797; 835 (1940).

[7] V. I. Kumov, *Zhur obshchei Khim.*, **19**, 1236 (1949).

* J. Dick und J. Ristici, unveröffentlicht

A. *Komplexverbindungen vom Typ* $[Me^{II}\ Ad_3]\ X_2 \cdot H_2O$ (*I*)

In Abb. 1 wird als Beispiel das Ultrarotspektrum der Verbindung $[\mathrm{Zn\ Am_3}]\ \mathrm{J_2H_2O}$ im Bereiche 400–4000 cm^{-1} wiedergegeben.

In Tabelle 1 sind die charakteristischen Schwingungen des Pyrazolon- und des Chelatringes zusammengefaßt.

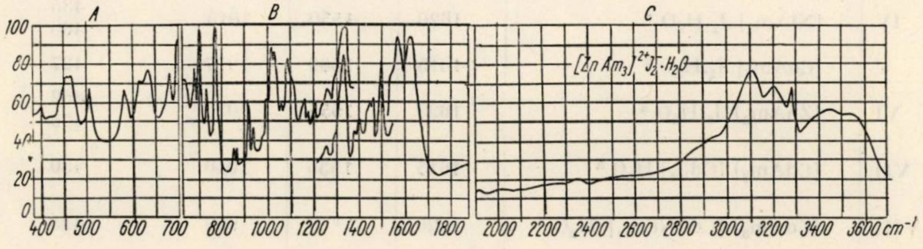


Abb. 1 – UR-Spektrum des $[\mathrm{Zn\ Am_3}]\ \mathrm{J_2 \cdot H_2O}$.

In den Spektren wurde die der Carbonylgruppe entsprechende Bande im Werte von 1670–1645 cm^{-1} nicht aufgefunden[1], hingegen erscheinen zwei andere Banden, u. zw. eine bei 1020–960 cm^{-1} welche der einfachen Bindung C-O zugeschrieben werden kann und eine andere, der Doppelbindung C = N entsprechende Schwingung bei 1620–1600 cm^{-1}. Daraus folgt, daß das Metall unbedingt durch das O-Atom der Carbonylgruppe koordiniert wird. Vergleicht man anderseits die Bande im Bereiche 3260–3110 cm^{-1}, welche der Valenzschwingungen NH aus den Komplexen zuzuschreiben ist, mit der entsprechenden Bande des freien Chelatbildners im Werte von 3440–3200 cm^{-1}, [1] so ist eine bedeutende Verschiebung gegen kleinere Wellenzahlen zu beobachten. Diese Verschiebung läßt sich durch eine Positivierung des N-Atoms erklären, welche ihrerseits durch seine Beteiligung an der Koordinativbindung mit dem Metall hervorgerufen wird. Tatsächlich wurde dieser Effekt in zahlreichen ähnlichen Fällen (Metallammine,[8] Komplexverbindungen des Harnstoffs,[9] Äthylendiamin-Chelate[10]) beobachtet.

Übrigens wird auch die Knickschwingung N-H durch die Chelatbildung beeinflußt, sie wird nach dem Bereiche kleinerer Wellenzahlen verschoben, u. zw. von 1592 und 1630 cm^{-1} für Amino- und Methylaminoantipyrin zu 1575–1565 cm^{-1} in den Chelaten. Diese Verschiebung steht in gutem Einklang mit den Angaben der Fachliteratur für ähnliche Verbindungen (in den Chelatkomplexen des Äthylendiamins mit Co^{+2} fällt diese Bande in den Bereich 1600–1580 cm^{-1},[10]).

Das Abfallen der Wellenzahl der Schwingung ν_{NH} könnte auch durch eine stärkere Assoziation der Aminogruppen durch Protonbindung erklärt werden. Dabei fällt aber sofort auf, daß die drei Aminogruppen des Komplexmoleküls untereinander gleich sind, da im Falle des Amino-anti-

---

[8] J. Fujita, K. Nakamoto und J. V. Quagliano, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1367 (1955).

[9] R. B. Penland, S. Mizushima, C. Curran und J. V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1575 (1957).

[10] M. E. Baldwin, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4369.

Tabelle

Nr.	Verbindung	Pyrazolonring			Chelat-
		$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	ν_{C-O}	ν_{OMe} oder ν_{NMe}
IV	$[NiAm_3]\ J_2.H_2O$ [a]	1620	1550	1015	435 460
V	$[CoAm_3]\ J_2.H_2O$ [a]	1615	1560	1017	427
VI	$[ZnAm_3]\ J_2.H_2O$ [a]	1625	1555	1020	462 455
VII	$[CdAm_3]\ [CdJ_4]\ H_2O$ [a]	1615	1555	1010	430
VIII	$[CdAm_3]\ [Cd\,(NCS)_4]\ H_2O$ [a]	1620	? [c]	990	415
IX	$[ZnmAm_3]\ [ZnJ_4]\ H_2O$ [b]	1602	1545	9965	470

a Am = Amino-antipyrin
b mAm ≙ Methylamino-antipyrin

pyrins bloß zwei und im Falle des Methylaminoantipyrins nur eine Bande vorhanden ist. Letztere Alternative scheint trotzdem, wenn auch nicht ausgeschlossen, so doch ziemlich unwahrscheinlich zu sein, da das Einordnen von verhältnismäßig großen Adendmolekülen in ein Raumsystem, wobei eine gleichwertige Assoziierung aller drei Aminogruppen zu Stande käme, noch schwieriger wäre. Es bliebe noch die Möglichkeit einer Assoziation der Aminogruppen mit den Kristallisationswassermolekülen, doch fällt auch diese aus, da das Verhältnis 1 Mol Wasser : 1 Mol Komplex die Assoziierung einer einzigen Aminogruppe ermöglichen würde und folglich diese nicht mehr gleichwertig sein könnten.

Wie bereist bekannt fallen die Schwingungen Me-O und Me-N der verwendeten Metalle in den Bereich 350—480 cm$^{-1,11-15}$ und hängen in größerem Maße von der Stärke der genannten Bindung, also von der Art des Elektronendonators, als von der Art des Metalls selbst ab.[16] Oftmals sind diese Schwingungen auch mit anderen Schwingungen gekoppelt, wodurch sich die Frequenzen ebenfalls bedeutend verändern.[16] Die Banden, welche von uns diesen Schwingungen zugeschrieben wurden, sind in Tabelle 1 angeführt.

Die der $\nu_{C=C}$-Schwingung entsprechende Bande im Werte 1560—1545 cm^{-1} erscheint im Vergleich zu derselben aus dem Amino-

---

[11] G. M. Barrow, R. H. Krueger und F. Basilo, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **2**, 340 (1956).

[12] E. P. Bertin, I. Nakagawa, S. Mizushima, T. J. Lane und J. V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 525 (1958).

[13] J. Fujita, A. E. Martell und K. Nakamoto, *J. Chem. Phys*, **36**, 324, 331 (1962).

[14] K. Nakamoto, P. J. McCharthy, A. Ruby und A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1066, 1272 (1961).

[15] K. Nakamoto, Y. Morimoto und A. E. Martell, *J. Phys. Chem.*, **66**, 346 (1962).

[16] K. Nakamoto, "Infrared spectra of Inorganic and Coordination Compounds", J. Willey, New York—London, 1963.

1

ring				Pyrazolonring					Kristallisations-wasser
ν_{NH}		δ_{NH} [d]	ν_{C-N}	Gerüstschwingungen					ν_{OH}
as	*s*								
3200	3110	1565	1335,1085	1202	1075	975	912	855	3450 3580
3220	3110	1565	1335,1080	1200	? [c]	975	915	855	3440
3205	3110	1575	1332,1087	1202	1110	975	915	845 855	3450 3560
3250	3140	1565	1330,1075	1190	1105	990	915	840 855	3430 3560
3260	3140	1570	1325,1075	1190	1115	970 [c]	908	850	3460 3510
3240		1570	1325,1147	1170	1115	? [c]	910	850	3480 3580

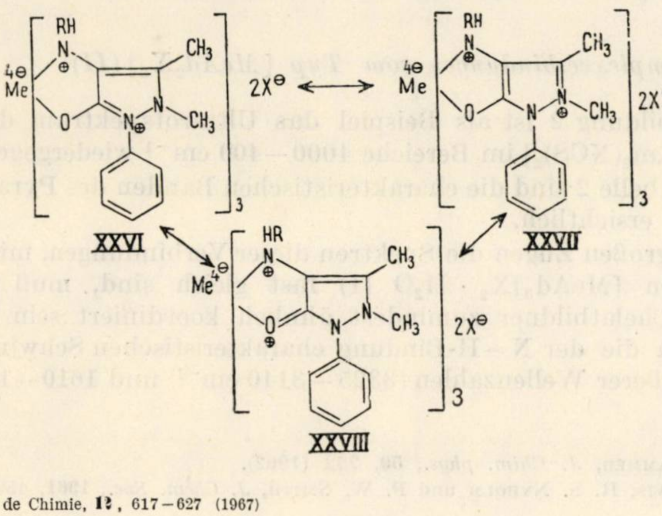
[c] teilweise überdeckt

[d] teilweise oder ganz durch die Gerüstschwingungen des Phenylrestes überdeckt

und Methylamino-antipyrin unverändert. Die Gerüstschwingungen des Pyrazolonsystems sind im Verhältnis zu jenen der Ausgangssubstanzen [1] selbstverständlich etwas verändert, doch kann diese Veränderung nur sehr schwer erfaßt werden.

Die charakteristischen Schwingungen aromatischer und aliphatischer Substituenten des Pyrazolonringes bleiben praktisch unverändert, folglich nehmen diese Gruppen an der Komplexbildung nicht teil und sind deswegen auch nicht tabellarisch wiedergegeben.

Aus all diesen Feststellungen ergibt sich, daß die drei Amino- und Methylamino-antipyrinmoleküle mit Cd, Ni, Co und Zn, Chelatkomplexe von folgender Struktur bilden :



XXVI

XXVII

XXVIII

Tabelle

Nr.	Verbindung	Pyrazolonring			
		$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	ν_{C-O}	ν_{OMe} oder ν_{NMe}
X	$[NiAm_2(NCS)_2]$[a]	1635	1560	1005	?[d]
XI	$[CoAm_2(NCS)_2]$[a]	1632	1560	987	430
XII	$[ZnAm_2(NCS)_2]$[a]	1610	1560	1005	445
XIII	$[CdAm_2(NCS)_2]$[a]	1620	?[d]	990	415
XIV	$[NimAm_2(NCS)_2]2H_2O$[b]	1627	1550	905	434
XV	$[ComAm_2(NCS)_2]2H_2O$[b]	1625	1555	895	425
XVI	$[NiPyr_2(NCS)_2]$[c]	1625	1570	1018	424
XVII	$[CoPyr_2(NCS)_2]$[c]	1623	1555	1023	420
XVIII	$[ZnPyr_2(NCS)_2]$[c]	1635	1555	1022	465
XIX	$[CdPyr_2(NCS)_2]$[c]	1625	1555	1022	395
XX	$[CdPyr_2J_2]$[c]	1630	1555	1025	400

a Am = Amino-antipyrin
b mAm = Methylamino-antipyrin
c Pyr = Dimethylamino-antipyrin (Piran)

Das Wasser aus den Komplexen erscheint im Spektrum bei den Wellenzahlen 3580—3400 cm^{-1}. Es sind charakteristische Banden für schwach assoziierte Gitterwassermoleküle.[16]

Im Falle der Verbindung $[CdAm_3][Cd(NCS)_4]H_2O$ (VIII), wurden die charakteristischen Schwingungen der NCS-Gruppe aus dem komplexen Anion ($\nu_1 = 2065$, 2075 cm^{-1}; $\nu_3 = 792$ cm^{-1}; $\nu_2 = 475$ cm^{-1}), als eine Koordinierung der Gruppe durch das N-Atom gedeutet.[17, 18]

B. *Komplexverbindungen vom Typ $[MeAd_2X_2]$ (II)*

In Abbildung 2 ist als Beispiel das Ultrarotspektrum der Verbindung $[NimAm_2(NCS)_2]$ im Bereiche 4000—400 cm^{-1} wiedergegeben.

Aus Tabelle 2 sind die charakteristischen Banden des Pyrazolon- und Chelatringes ersichtlich.

Da in großen Zügen die Spektren dieser Verbindungen, mit jenen der Verbindungen $[MeAd_3]X_2 \cdot H_2O$ (I) fast gleich sind, muß das Metall durch den Chelatbildner zumindest ähnlich koordiniert sein. Trotzdem befinden sich die der N—H-Bindung charakteristischen Schwingungen im Bereiche größerer Wellenzahlen (3325—3140 cm^{-1} und 1610—1600 cm^{-1}),

---

[17] A. Trammer, *J. Chim. phys.*, **59**, 232 (1962).
[18] J. Lewis, R. S. Nyholm und P. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4590.

2

Chelatring				Pyrazolonring					H₂O
ν_{NH}		$\delta_{NH}{}^{e}$	ν_{C-N}	Gerüstschwingungen					ν_{OH}
as	*s*								
3322	3260	1610	1317,1197	1175	1115	975	915	855	—
3325	3260	1590	1317,1195	1175	1115	? [d]	912	852	—
3240	3160	1585	1320,1195	1175	1115	965[d]	915	855	—
3255	3140	1570	1325,1190	1172	1115	970	907	852	—
3210		1585	1315,1155	1170	1112	985	915	827	3470 3510
3210		1585	1315,1155	? [d]	1112	970	920	825	3470 3510
—	—	—	1315,1157	1175	1105	947	920	800 812	—
—	—	—	1315,1155	1172	1105	945	920	805 812	—
—	—	—	1315,1155	1175	1105	947	920	805	—
—	—	—	1320,1155	1172	1100	947	920	812	—
—	—	—	1320,1155	1175	1110	947	922	812	—

d teilweise oder ganz überdeckt

e fällt teilweise oder ganz mit den Gerüstschwingungen des Phenylrestes zusammen

eine Tatsache, welche auf eine schwächere Koordination des Metalls von Seiten des Stickstoffatoms schließen läßt.

Die charakteristische Bande der $>C{=}N$-Gruppe dagegen, welche sich stets bei etwas höheren Frequenzen befindet, scheint in den Chelaten vom Typ II, gegenüber dem Typ I, auf eine stärkere Koordination des Metalls durch das O-Atom hinzuweisen.

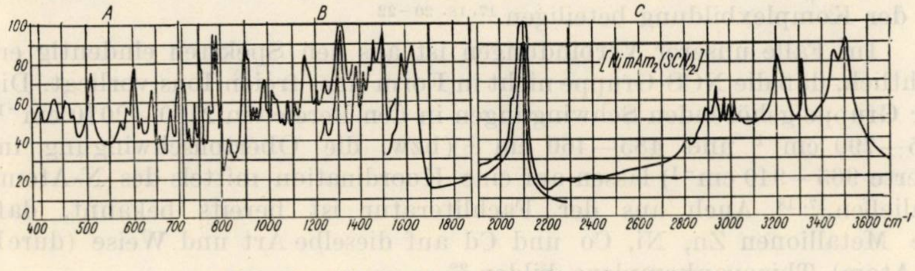


Abb. 2 — UR-Spektrum des [Ni mAm$_2$(SCN)$_2$].

In Tabelle 3 sind die der NCS-Gruppe entsprechenden Banden enthalten.

Das NCS-Ion erscheint mit drei Grundschwingungen: $\nu_1(\Sigma) = 2055$ cm^{-1} ($\nu_{C\equiv N}$ oder $\nu_{as\,NCS}$), $\nu_3(\Sigma) = 749$ cm^{-1} (ν_{C-S} oder $\nu_{s\,SCN}$)

Tabelle 3

Nr.	Verbindung	$Me-N=C=S$			
		ν_1 $\nu_{C=N}$ oder $\nu_{as SCN}$	ν_3 ν_{CS} oder $\nu_{s SCN}$	ν_2 δ_{SCN}	$2 \times \nu_2$
X	$[Ni\ Am_2(NCS)_2]$	2104	792	470	950
XI	$[Co\ Am_2(NCS)_2]$	2080 2090	795	460 470	?
XII	$[Zn\ Am_2(NCS)_2]$	2090 2080	800	480	945
XIII	$[Cd\ Am_2(NCS)_2]$	2055 2070	790	475	?
XIV	$[Ni\ mAm_2(NCS)_2]$	2105	794	455	947
XV	$[Co\ mAm_2(NCS)_2]$	2075	795	452 465	955
XVI	$[Ni\ Pyr_2(NCS)_2]$	2090	786	462 477	965
XVII	$[Co\ Pyr_2(NCS)_2]$	2085	792	480	960
XVIII	$[Zn\ Pyr_2(NCS)_2]$	2080	792	480	960
XIX	$[Cd\ Pyr_2(NCS)_2]$	2075	792 805	480	960

und $\nu_2(\pi) = 475\ cm^{-1}$ (δ_{NCS}). Häufig erscheinen auch die kombinierten Schwingungen $\nu_1 + \nu_3 = 2800\ cm^{-1}$ und $2\ \nu_2 = 950\ cm^{-1}$.[17, 19]

Die NCS-Gruppe kann sich entweder durch das N-Atom, das S-Atom, oder sogar gleichzeitig durch beide (Brückenbildung zwischen 2 Metallionen) an der Komplexbildung beteiligen.[17, 18, 20–22]

Im Falle unserer Verbindungen ist aus den Spektren eindeutig ersichtlich, daß die NCS-Gruppe nicht in Form eines freien Ions vorliegt. Die zur Gruppe gehörenden Schwingungen in den Bereichen $2100-2070\ cm^{-1}$, $815-790\ cm^{-1}$ und $485-460\ cm^{-1}$ (bzw. die Obertonschwingung im Werte $965-940\ cm^{-1}$) lassen auf eine Koordination mittels des N-Atoms schließen.[17, 18] Auch aus der Fachliteratur ist bereits bekannt, daß die Metallionen Zn, Ni, Co und Cd auf dieselbe Art und Weise (durch N-Atom) Thiocyankomplexe bilden.[22]

In den Komplexverbindungen des Typs II werden folglich die Thiocyangruppen und der Chelatbildner direkt durch das Zentralmetallatom koordiniert; beide sind also der ersten Sphäre zuzuordnen. Diese Kom-

---

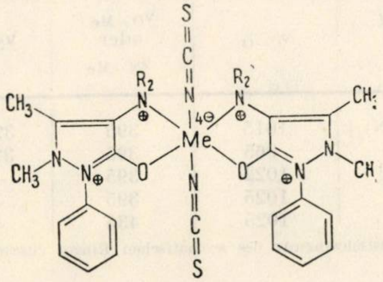
[19] L. H. Jones, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1069 (1956).

[20] J. Fujita, K. Nakamoto und M. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3295 (1956).

[21] M. M. Chamberlain und J. C. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6412 (1959).

[22] P. C. H. Mitchell und R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1912.

plexverbindungen (X–XIX) bilden somit nach außen neutrale Moleküle und können durch folgende Grenzstruktur gekennzeichnet werden :



XXIX

Diese Formulierung erklärt auch zufriedenstellend die Eigenschaften dieser Verbindungen, zum Beispiel ihre verhältnismäßig schwache Löslichkeit in Wasser (Die Verbindungen des Typs I, von ionischem Charakter sind löslicher). Durch Analogie kann dem entsprechenden Komplex mit J^- (XX) (J^- ist nicht UR-aktiv) eine ähnliche Struktur zugeschrieben werden.

Amino-, Methylamino- und Dimethylamino-antipyrin verhalten sich demnach als zweizähnige Liganden, die zur Chelatringbildung fähig sind, genau so, wie wir es bereits in früheren Arbeiten [2–5] vorausgesetzt haben.

C. *Komplexverbindungen vom Typ [Me Ad X₂] (III)*

In Abb. 3 ist als Beispiel das Ultrarotspektrum der Verbindung $[CdmAm(NCS)_2]$ im Bereiche $4000-400\ cm^{-1}$ angeführt.

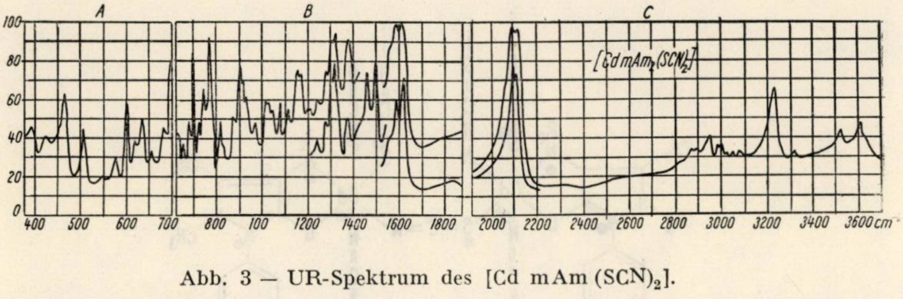


Abb. 3 – UR-Spektrum des $[Cd\ mAm\ (SCN)_2]$.

In Tabelle 4 sind die charakteristischen Banden des Pyrazolon- und Chelatringes zusammengefaßt.

Die große Ähnlichkeit der Spektren dieser Verbindungen mit jenen des Typs I und II, läßt auf die gleiche Chelatringbildung, durch Beteiligung des O- und N-Atoms von seiten des Elektronendonators schließen.

In Tabelle 5 sind die charakteristischen Banden der NCS-Gruppe der Verbindungen XXI und XXIII wiedergegeben.

Tabelle

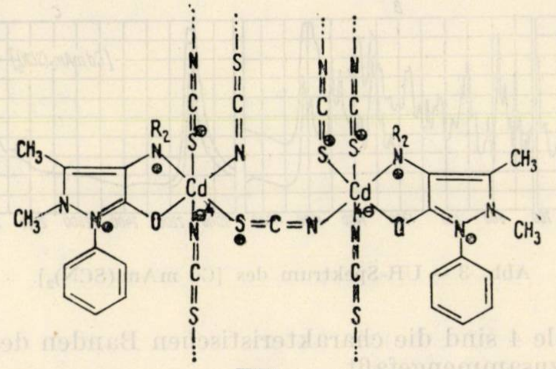
Nr.	Verbindung	Chelatring				
		ν_{C-O}	ν_{O-Me} oder ν_{N-Me}	ν_{NH}	δ_{NH}^{a}	ν_{C-N}
XXI	[Cd mAm $(SCN)_2$]	1015	395	3225 [b]	1590	1315,1155
XXII	[Cd $mAmI_2$]	965	395	3220	1590	1300,1150
XXIII	[CdPyr $(SCN)_2$]	1022	395	—	—	1320,1155
XXIV	[$CdPyrI_2$]	1025	395	—	—	1325,1165
XXV	[$HgPyrI_2$]	1025	435	—	—	1320,1155

a fällt mit der Gerüstschwingung des aromatischen Ringes zusammen

Tabelle 5

Nr.	Verbindung	Me — N = C = S			
		ν_1 $\nu_{C\equiv N}$ oder ν_{as} SCN	ν_3 ν_{CS} oder ν_s SCN	ν_2 δ_{SCN}	$2\times\nu_2$
XXI	[Cd mAm $(SCN)_2$]	2100 2115	815	455	930
XXIII	[Cd Pyr $(SCN)_2$]	2105	815	465	940

Die Lage der Banden, läßt darauf schließen, daß die Thiocyangruppe sowohl durch das N-Atom, als auch durch das S-Atom koordiniert ist und somit Brücken zwischen 2 Cd-Atomen bildet. Dieses Verhalten der NCS-Gruppe ist bereits bekannt,[17, 22] ebenfalls das des Cd.[21] In diesem Falle erhält die Komplexverbindung ein hochmolekulares Gepräge, und kann wie folgt formuliert werden:



XXX

Diese Struktur erklärt auch die schwache Löslichkeit dieser Chelate. Den Verbindungen desselben Typs mit Jod XXII, XXIV und XXV, welche dieselbe Allgemeinformel und gleiches chemisches Verhalten aufweisen, kann eine ähnliche Struktur zugeschrieben werden.

4

Pyrazolonring						
$\nu_{C=N}$	$\nu_{C\overset{a}{=}C}$	Gerüstschwingungen				
1620	1570	1170	1110	970	915	835
1617	1570	1175	1110	975	905	830
1620	1570	1172	1100	950	895	830
1620	1570	1175	1110	950	895	832
1615	?	1170	1105	945	890	835

b es erscheinen noch zwei Banden bei 3510 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} welche den Spuren am Pachwasser entsprechen

Es soll noch bemerkt werden, daß durch die Chelatbildungsfähigkeit des Amino-antipyrins und seiner N-substituierten Verbindungen mit verschiedenen Metallen, der biochemische Wirkungsmechanismus der Antipyretika einer Aufklärung näher gebracht werden kann. In demselben Sinne sollen diese Chelatverbindungen auch das Ausscheiden radioaktiver Isotope einiger Metalle aus dem Organismus erleichtern. Andererseits spielen diese Verbindungen eine wichtige Rolle in der analytischen Chemie und in der Technologie der Reinmetallherstellung.

VERSUCHSTEIL

Die UR-Spektren wurden mit dem Doppelstrahlgerät UR-10 des VEB Carl Zeiss Jena und Prismen aus KBr (400—700 cm^{-1}), NaCl (700—1800 cm^{-1}) und LiF (1800—4000 cm^{-1}) aufgenommen. Dazu wurden Nujol-Suspensionen (400—1300 cm^{-1}, 1510—2000 cm^{-1}) und Hexachlorbutadien-Suspensionen (1220—1560 cm^{-1} und 1900—1400 cm^{-1}) zwischen KBr-Fenstern verwendet.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 617—627 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, 12, 629–633 (1967)

ULTRAROTSPEKTREN VON KOMPLEXVERBINDUNGEN DER PYRAZOLONREIHE. III[1]

DIE STRUKTUR DER KOMPLEXVERBINDUNGEN DES ANTIPYRINS MIT Co^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}, Fe^{+3} UND NCS^- BZW. DES 4-AMINO-ANTIPYRINS MIT Be^{+2}

J. DICK, R. BACALOGLU und A. MAURER

aus der Abteilung für Anorganische Chemie der Akademie, Forschungsstelle Timişoara, Bd. Mihai Viteazul, 24

Eingegangen am 10. Juni 1966

Es werden die Ultrarotspektren der im Titel aufgezählten Verbindungen im Bereiche 4000–400 cm^{-1} beschrieben. Das 1-Phenyl-2, 3-dimethyl-5-pyrazolon (Antipyrin) erwies sich als ein einzähniger Ligand, wodurch einige unserer früheren Voraussetzungen bestätigt werden. Die NCS-Gruppe wird vom Metall durch das N-Atom koordiniert. In der Amino-antipyrinthiocyan-Be^{+2}-Verbindung wird der Ligand mittels des N-Atoms der Hydroxyltautomerform an das Metall gebunden. Es besteht auch die Möglichkeit einer schwachen Sauerstoffatomkoordination der Hydroxylgruppe, oder die einer Koordination durch zwei Kristallisationswassermoleküle. In diesem Falle befindet sich die Thiocyangruppe in der äußeren Sphäre des Komplexes.

In unseren Arbeiten dieser Reihe[1,2] wurde die Struktur der Komplexverbindungen des 4-Amino-, 4-Methylamino- und 4-Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolons mit verschiedenen Metallen erläutert. Vergleichshalber wurden auch die Ultrarotspektren einiger Komplexverbindungen des Antipyrins als solches, die bereits in früheren Veröffentlichungen von uns zu analytischen Zwecken verwendet wurden, untersucht.[3–5]

Es soll gleichzeitig auch die Verbindung des Be^{+2} mit Amino-antipyrin, welches als einfaches Komplex betrachtet werden kann, und somit strukturell den hier behandelten Verbindungen näher steht, beschrieben werden.

---

[1] II. Mitt., I. Dick, R. Bacaloglu und A. Maurer, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 617 (1967)

[2] I. Mitt., I. Dick, R. Bacaloglu und A. Maurer, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 607 (1967).

[3] I. Dick, „Acta Do Congresso III Lisboa 1956" ; *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **4**, 47 (1957).

[4] I. Dick, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **6**, 15 (1959).

[5] I. Dick und I. Ristici, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **9**, 269 (1962).

AUSWERTUNG DER VERSUCHE

A. *Komplexverbindungen des Antipyrins*

Die Komplexverbindungen des Antipyrins mit Co, Cd, Zn, Fe[4,6] und SCN$^-$ wurden aus den wäßrigen Lösungen (pH = 5—6) ihrer Komponenten erhalten.

In Abb. 1 ist das Ultrarotspektrum der Verbindung [Co Antp$_2$(NCS)$_2$] im Bereiche 4000—400 cm^{-1} wiedergegeben, während Tabelle 1 die Zuordnung verschiedener Banden aus den Spektren der von uns untersuchten Komplexe zusammenfaßt.

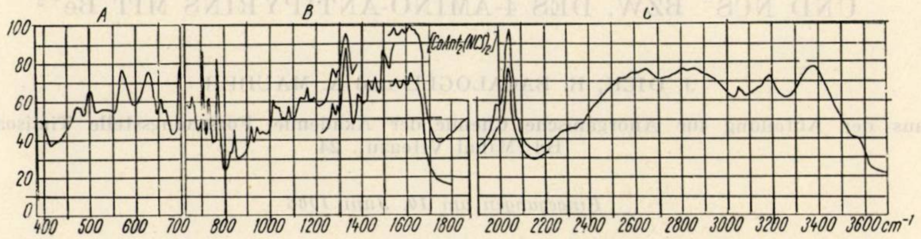


Abb. 1. — UR-Spektrum des [Co Ant$_2$ (SCN)$_2$].

Die charakteristische Bande der Valenzschwingung $> C = O$ des Antipyrins im Werte von 1667 cm^{-1}[1,2] ist in den Spektren der Komplexverbindungen nicht wiederzufinden. Hingegen werden, sowohl die der Valenzschwingung C—O zugesprochene Bande (1017—1012 cm^{-1}),[7,8] als auch die Schwingung der Me-O-Bindung (400—425 cm^{-1}) identifiziert.[9,10] Es wurden Banden im Bereiche 1630—1570 cm^{-1}, bzw. 1575—1565 cm^{-1}, die den Doppelbindungen C=N und C=C des Pyrazolonrings zuzuschreiben sind, wie auch andere dem Pyrazolonsystem charakteristische Banden gefunden.[1,2]

Das Antipyrin verhält sich also als ein einzähniger Ligand, der durch das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe mit dem Metall eine Koordinativbindung eingehen kann.

Die Thiocyangruppen aus den Komplexverbindungen mit Co, Zn, Fe sind durch 2 Banden im Bereiche 2090—2050 cm^{-1} und 835—792 cm^{-1}, die für eine Koordination durch das N-Atom der Gruppe plädieren, vertreten.[11,15]

[6] P. Souchay, *Bull. Soc. Chim. France*, [5] 7, 797, 835 (1940).

[7] L. J. Bellamy, „The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, London—J. Willey, New York, 1960.

[8] C. N. R. Rao, „Chemical Applications of Infrared Spectroscopy", Academic Press, New York—London, 1963.

[9] K. Nakamoto, P. J. McCarthy, A. Ruby und A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1066, 1272 (1961).

[10] J. Fujita, A. E. Martell und K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.*, **36**, 324, 331 (1961).

[11] J. Fujita, J. Nakamoto und M. Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3295 (1956).

[12] M. M. Chamberlain und J. C. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6412 (1959).

[13] P. C. H. Mitchell und R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1912.

[14] J. Lewis, R. S. Nyholm und P. W. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4590.

[15] A. Tramer, *J. Chim. phys.*, **59**, 232 (1962).

Tabelle 1

Nr.	Verbindung	C–O–Me		Pyrazolonring							C–N	Me–N=C=S			
		ν_{C-O}	ν_{O-Me}	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	Gerüstschwingungen					ν_{C-N}	ν_1 ν_{as} SCN	ν_3 ν_s SCN	ν_2 δ_{NCS}	$2\times\nu_2$
I	$[CoAnt_2(NCS)_2]^a$	1015	425	1590	1565	1180	1115	985	925	870	1295	2050	832	480	965
II	$[ZnAnt_2(NCS)_2]^a$	1017	420	1602	1570	1185	1115	975	925	870	1302	2075 2090	835	482	955
III	$[CdAnt_2(NCS)_2]^a$	1012	400	1630	1575	1180	1107	980	912	860	1250	2115	715	457 467	940
IV	$[FeAnt_3(NCS)_3]^a$	1017	427	1570	?[b]	1180	1110	970	925	870	1305	2065	792	53	960

[a] Ant = Antipyrin
[b] überdeckt

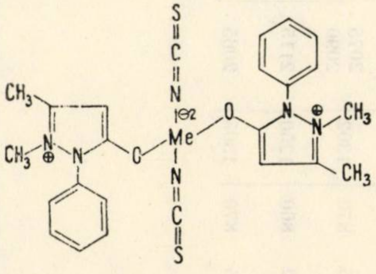
Tabelle 2

Nr.	Verbindung	C–HN–Me			C–OH			Pyrazolonring							Me–N=C=S			
		ν_{NH}	ν_{C-N}	ν_{Me-N}	ν_{C-O}	ν_{O-H}	δ_{OH}	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	Gerüstschwingungen					ν_1 ν_{as}SCN	ν_3 ν_sSCN	ν_2 δ_{SCN}	$2\times\nu_2$
V	$[Be\ Am_2](SCN)_2^a$	3190 3380	1330 1272 1160	630	1015	2640 2850	1380	1612	1545	1185	1130	965	915	840	2045	765	475	940

[a] Am = Amino-antipyrin

Im Falle der Cd-Komplexverbindung erscheinen die der NCS^--Gruppe zuständigen Schwingungen bei anderen Wellenzahlen und zwar 2115 cm^{-1} und 715 cm^{-1}, das auf eine durch diese Gruppe bedingte Brückenbildung zwischen den Metallatomen hinweist.[11-15] Somit erscheint diese Komplexverbindung als ein hochmoleküläres Gebilde, eine Eigenschaft die für Cd übrigens bekannt ist.[13]

Die Struktur dieser Verbindung wäre demnach folgende :



VI

Somit ist Co und Zn tetra-, Cd und Fe dagegen hexakoordiniert.

B. *Die Komplexverbindung [Be Am_2](NCS)$_2$*

Die Komplexverbindung [Be Am_2] $(NCS)_2$ wurde aus saurer (pH = 3,5 ... 4) konzentrierter Lösung der Komponenten erhalten.[16] In Abb. 2 ist ihr Spektrum, in Tabelle 2 seine Auswertung wiedergegeben.

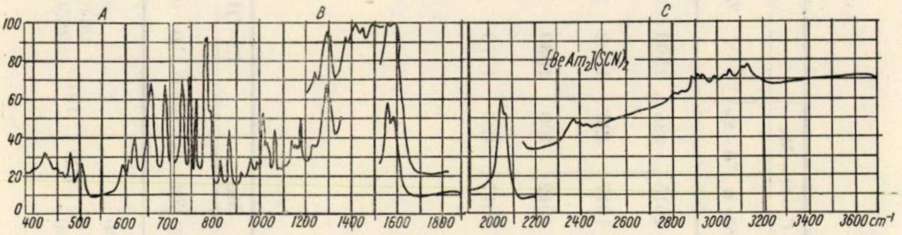


Abb. 2. — UR-Spektrum des [Be Am_2] $(SCN)_2$.

Das Verschwinden der der Carbonylgruppe des Aminoantipyrins zuständigen Bande und das Erscheinen neuer Banden, die stark assoziierten -OH-Gruppen entsprechen u.zw. im Bereiche 2850—2640 cm^{-1}, 1015 cm^{-1} und 1380 cm^{-1}, läßt auf eine Protonierung der Carbonylgruppe schließen.[2, 7, 8] Die NH-Gruppe ist im Spektrum durch die zwei Valenzschwingungen N—H bei 3190 cm^{-1} und 3380 cm^{-1} vertreten.[7, 8]

---

[16] I. Dick und A. Maurer, *Studii şi Cercetări Şti. Chim., Baza Cercetări Şti., Timişoara,* **10**, 61 (1963).

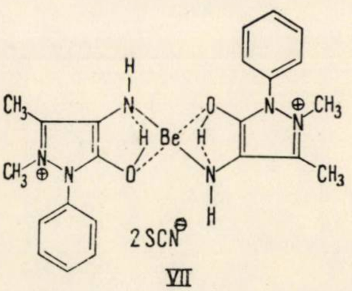
Es wurden auch die Schwingung Be—N (oder Be—O) um 630 cm^{-1},[17] wie auch die anderen, in allen Komplexverbindungen vorhandenen Schwingungen des Pyrazolonrings nachgewiesen.[1, 2]

Die Thiocyangruppe kann als freies Ion betrachtet werden, da ihre Bande aus dem untersuchten Spektrum jener des freien Ions entspricht. Es fehlen die von uns einwandfrei festgestellten Schwingungen der Bindung Be—N=C=S,[2] im Werte von 615 cm^{-1} (welche ihrer Intensität wegen kaum mit jener der Bindung Be—N im Werte von 630 cm^{-1} verwechselt werden kann) und 895 cm^{-1}.

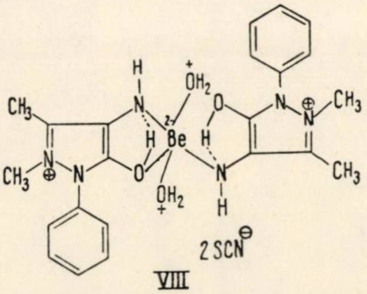
Am Aufbau dieser Komplexverbindungen müssen auch zwei Wassermoleküle teilnehmen, die an einer Reihe von Banden im Bereiche der Valenzschwingungen OH (3500—3200 cm^{-1}) und Knickschwingungen OH (1630—1590 cm^{-1}) erkannt werden können. Der Wassergehalt dieser Verbindung konnte lediglich wegen dem großen Molargewicht und der durch die NCS^--Gruppe hervorgerufenen thermischen Unbeständigkeit nicht genau bestimmt werden.

All das läßt darauf schließen, daß Amino-antipyrin in der Verbindung $[Be\ Am_2]\ (NCS)_2$ als einzähniger Ligand erscheint, der durch das N-Atom des Hydroxyltautomers an der koordinativen Bindung teilnimmt.

Aus den Spektren geht jedoch nicht eindeutig hervor, ob Be nicht etwa eine schwache koordinative Bindung mit der OH-Gruppe des Pyrazolonsystems eingeht (VII) oder zwei Moleküle Kristallisationswasser bindet (VIII). Die Thiocyangruppe befindet sich einwandfrei in ionisierter Form in der zweiten Sphäre des Komplexes.



VII



VIII

Diese Komplexverbindung in ionisierter Form, die mit H_2O leicht Protonbindungen eingehen kann, erklärt auch ihre verhältnimsäßig große Löslichkeit in Wasser, wodurch sie sich von den übrigen von uns untersuchten Verbindungen einwandfrei unterscheidet.

VERSUCHSTEIL

Die UR-Spektren wurden mit dem Doppelstrahlgerät UR-10 des VEB Carl Zeiss Jena und Prismen aus KBr (400—700 cm^{-1}), NaCl (400—1800 cm^{-1}) und LiF (1800—400 cm^{-1}) in Nujol (400—1360 cm^{-1}, 1510—2000 cm^{-1}) und Hexachlorbutadien-Suspensionen (1220—1560, 1900—4000 cm^{-1}) aufgenommen.

---

[17] K. Nakamoto, „Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley, New York—London, 1963.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 635–644 (1967)

POLAROGRAPHIC STUDY OF NIOBIUM(V) REDUCTION IN HYDROCHLORIC ACID-THIOCYANATE MEDIUM

SOFIA MARCHIDAN, GH. FACSKO and C. DRĂGULESCU

Research Center of Inorganic Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, Calea Victoriei, 111

Received July 28, 1966

Niobium(V) formed a reducible complex in hydrochloric acid-thiocyanate medium. By adding acetone, well-developed reproducible waves were obtained. In order to establish the best reducing conditions, the influence of the reagents concentration and of the different factors, modifying the wave-height and the stability of the system were investigated. Therefore, for a content of 6 M—HCl, 0.6 M—NH_4SCN and 20 per cent acetone, a linear proportionality between the wave-height and niobium concentration (10^{-4} —10^{-3} M) was obtained. In these conditions, the niobium (V) reduction wave was well-developed and reproducible, having $E_{1/2} = -0.462$ V (*versus* S.C.E.). The half-wave potential was independent of the niobium concentration but substantially varied concerning the medium acidity, the increasing of the acid concentration shifted $E_{1/2}$ to more negative values. The electrode process was diffusion controlled, and the plot of E *versus* log $i/(i_d - i)$ indicated an irreversible reduction of niobium(V) for the one-electron reaction.

Owing to the increased inertia at the niobium(V) reduction in solution, the studies on its polarographic behaviour are rather scarce. This inertia is due, of course, to the reactions and complex phenomena as hydrolysis, polymerization or hydration, very frequent in the niobium chemistry, which determine the presence of the unreactive forms in solution, unreducible from the electrochemical viewpoint.

Generally, the reduction of niobium was effected in very concentrated mineral acids media, or in less concentrated media, only in the presence of complexing agents. The analytical applications proposed are few and their practical use rather limited.

Therefore, in diluted nitric acid or nitric acid-potassium nitrate medium, Zeltzer[1] and later on other authors, [2-5] obtained a reduction wave of niobium and studied the conditions, the reactions and the electrode process catalytical presumed.

---

[1] S. Zeltzer, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **4**, 319 (1932); R. W. Moshier, "Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum", Pergamon Press, 1964, p. 184.

[2] A. G. Stromberg and L. M. Reinus, *Zhur. fiz. Khim.*, **20**, 693 (1946); *Trudy Komissii Anal. Khim., Otdel Khim. Nauk, Akad. Nauk S.S.S.R.*, **2**, 34 (1949); R. W. Moshier, *Ibid.*

[3] D. Cozzi and S. Vivarelli, *Z. Elektrochem.*, **57**, 406 (1953).

[4] S. K. Dhar, *Analyt. Chim. Acta*, **11**, 289 (1954).

[5] N. Tikhomiroff, Thesis, University Aix – Marseille, France, 1955, p. 32.

Attempts in other diluted acids [1,2,4,6,7] were also made, but the very stable polymerized niobic acid, formed in these conditions, was not reduced. In concentrated hydrochloric acid medium, Cozzi and Vivarelli [8] obtained a two-step reduction wave. Only for hydrochloric acid concentrations between 13 and 10 N, the height of the first wave, diffusion controlled, corresponding to an almost reversible one-electron process, was completely developed, reproducible and independent of the acid concentration. Below 10 N, the wave-height decreased rapidly and disappeared at 7 N. Ethylene glycol, which has a complexing action on niobium(IV) and decreases its disproportionation has separated conveniently the two steps.

In a series of papers, Krylov, Kolevatova and Samarina [9] proposed the niobium polarography in 70 per cent sulfuric acid medium. Other authors [10-12] found that the reduction took place in two steps; the process was diffusion controlled and the reaction was irreversible.

In concentrated phosphoric and pyrophosphoric acids, Kurbatov [13] obtained reduction waves of niobium. The process was developed in one-step, was one-electron reduction and irreversible. A mixture of the supporting electrolyte composed of 6 M$-H_3PO_4$ and 14.5 N$-H_2SO_4$ was proposed.[14]

In Elson's researches[15] developed by other authors,[7,16] it appeared that for a 2 to 5 pH range, niobium gave a reduction wave in citrate medium, reversible below pH 4. By studying the effect of the complexating agent concentrations, of the pH and of the working conditions, several citric complexes behaving differently at reduction were emphasized. [16] A strong hydrochloric medium (10 N) in the presence of citrate was proposed too.[17]

In the presence of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), niobium forms stable and soluble complexes, which can be polarographically reduced in a wide pH range. Ferrett and Milner [7,18] established that two waves were obtained, the first well-defined, and the second interfering with the hydrogen wave. At pH = 3, the wave was reversible and the pH range, in which the reduction took place, depended on the complexing

---

[6] Ph. J. Elving and E. C. Olson, *Analyt. Chem.*, **28**, 338 (1956).

[7] D. J. Ferrett and G. W. C. Milner, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 1186.

[8] D. Cozzi and S. Vivarelli, *Ricerca sci.*, **23**, 2244 (1953); *Z. Elektrochem.*, **58**, 177 (1954); *Z. anorg. allg. Chem.*, **279**, 165 (1955).

[9] E. I. Krylov, V. S. Kolevatova and V. A. Samarina, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **98**, 593 (1954); *Zavodskaya Lab.*, **21**, 911 (1955); *Zhur. analit. Khim.*, **11**, 144 (1956).

[10] Ya. P. Gokhshtein, *Zavodskaya Lab.*, **22**, 38 (1956).

[11] Ya. P. Gokhshtein, L. A. Genkina and A. M. Demkin, *Zavodskaya Lab.*, **25**, 1042 (1959).

[12] P. Buncak, *Chem. průmysl.*, **11**, 634 (1961).

[13] D. I. Kurbatov, *Zhur. analit. Khim.*, **14**, 63 (1959); **14**, 743 (1959).

[14] M. Kawahata, H. Mochizuki and R. Kajiyama, *Japan Analyst*, **8**, 25 (1959); W. T. Elwell and D. F. Wood, *Analyt. Chim. Acta*, **26**, 1 (1962).

[15] R. E. Elson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4193 (1953).

[16] J. H. Kennedy, *Analyt. Chem.*, **33**, 943 (1961).

[17] Z. S. Mukhina and A. A. Tikhonova, *Zavodskaya Lab.*, **22**, 1154 (1956).

[18] D. J. Ferrett and G. W. C. Milner, *Nature*, **175**, 477 (1955).

agent concentration. The maximum height of the wave was obtained at a 1 to 3.5 pH range, and then rapidly decreased.[19] Increasing the EDTA concentration, the half-wave potential was modified, therefore the complexing agent might be included in the reduction process.[16] Other authors,[20] working in different conditions, stated that the half-wave potential linearly varied with pH and, unlike previous conclusions, the changes in EDTA concentration did not influence the half-wave potential.

Kennedy [21] reported that niobium belongs to the metal group whose peroxide complexes catalyse the reduction of hydrogen peroxide at the dropping mercury electrode. By this method, amounts of $10^{-4} - 10^{-6}$ M—Nb for a 2 to 7 pH range could be detected, but the height of the catalytic wave was maximum at pH = 5. In a more recent paper, the catalytical reduction of niobium peroxy-oxalate complex was reported.[22]

Elson [15] evidenced the polarographic waves due to the irreversible reduction of niobium in oxalate and tartrate solutions and mentioned the difficulty of their study. But other authors did not obtain the reduction in these media.[2,7] Ferrett and Milner [7] studying also other α-hydroxyacids, emphasized that niobium formed reducible complexes with malic, lactic and gluconic acids.

Ill-defined reduction waves of niobium were also obtained in acid medium of potassium chloride, ammonium fluoride and potassium nitrate.[15] Attempts in non-aqueous media and in molten salts were also made.

For colorimetrical determinations of niobium microquantities, thiocyanate is one of the most recommended complexing agents among the reagents used, due to its high specificity and sensitivity. The yellow complex formed by niobium in acid medium in the presence of thiocyanate has been known long ago, but only in 1946 Alimarin and Podvalnaja [23] established the quantitative measurements basis by the colorimetrical method. The complex formed in aqueous medium, according to the above mentioned authors, is the following : $H[NbO(SCN)_4(H_2O)]$. The numerous papers by different authors and the application of this method to niobium determinations rely on two proceedings : the extraction of the coloured complex in various organic solvents [23,24] or the obtaining of the complex in homogeneous water-acetone medium.[25,26]

Our experiments had in view the polarographic study of the niobium-thiocyanate complex in homogeneous medium. The reduction has been stressed by using supporting solutions as well as concentrations and conditions different from those used for the colorimetrical method.

---

[19] S. Spauszus and J. Hupfer, *Chem. Tech.*, **13**, 750 (1961).

[20] R. Kirby and H. Freiser, *Analyt. Chem.*, **35**, 122 (1963).

[21] J. H. Kennedy, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1590 (1960).

[22] R. K. Sharipov and O. A. Songhina, *Zhur. analit. Khim.*, **20**, 683 (1965).

[23] I. P. Alimarin and R. L. Podvalnaja, *Zhur. analit. Khim.*, **1**, 30 (1946).

[24] A. B. H. Lauw-Zecha, S. S. Lord Jr. and D. N. Hume, *Analyt. Chem.*, **24**, 1169 (1952).

[25] H. Freund and A. E. Levitt, *Analyt. Chem.*, **23**, 1813 (1951).

[26] A. Bacon and G. W. C. Milner, *Analyt. Chim. Acta*, **15**, 129 (1956).

EXPERIMENTAL

Apparatus

The polarograms were recorded by means of a pen-recording polarograph type OH−101, at the sensitivity = 1.10^{-7} A/mm, between − 0.25 and − 0.70 V using the same compensation and damping for all the samples. For measurements, a 30 ml double-wall cell for the water circulation which ensured the thermostating, an exterior saturated calomel electrode with low resistance and an electrolytical bridge with potassium chloride were used. The inside cell temperature was maintained at 25° ± 0.1° and the height of the mercury reservoir at 194 mm. The capillary characteristics : $m = 9.2$ mg, $t = 2.7$ sec at −0.6 V. For the oxygen removal nitrogen was used, which after purification was bubbled through a solution with the same composition as the supporting electrolyte, in order to minimize hydrochloric acid and acetone losses at deaeration.

Reagents and Solutions

The reagents used were *p.a.* and the niobium pentoxide spectrographically pure (Johnson and Mattey).

The NH_4SCN solution − 3 M in water, was prepared twice a week and kept in dark. The factor of the solution was established by titration with silver nitrate in the presence of a ferric salt as indicator.

Approximately 12 M concentrated hydrochloric acid was used for stock niobium solutions as well as for the acidification of samples.

Stock niobium solutions were prepared by exact weighing of pentoxide amounts necessary for a concentration of $1-1.4 \times 10^{-2}$ M−Nb. The samples were decomposed by fusing niobium pentoxide in a covered silica crucible with potassium pyrosulfate. After cooling, the melt was extracted with 15 per cent sulfuric acid. The hydrated niobium oxide was precipitated with 1 : 1 ammonium hydroxide (up to pH = 8), and filtered by suction using a filtering crucible. The beaker and the precipitate were washed with 0.5 per cent ammonium hydroxide solution (pH ≈ 9), until the filtrate indicated no more SO_4^{-2} ion. The wet precipitate was immediately dissolved in concentrated hydrochloric acid, by passing the solution directly through the filtering crucible in the volumetric flask. From these stock niobium solutions, stable for a long time, the content of hydrochloric acid was determined.

Preparation of Polarography Samples

The polarography samples were prepared in a 10 ml volumetric flasks by pipetting corresponding quantities of stock niobium solution, hydrochloric acid and thiocyanate, all of them with known concentrations.

The reagents were added in the following order : the niobium sample in concentrated hydrochloric acid, the supplementary amount of concentrated hydrochloric acid necessary for obtaining the desired acidity in the final solution, distilled water, acetone and the ammonium thiocyanate solution. Sample was diluted to the mark with distilled water. In order to avoid thermal effects and losses of hydrochloric acid and acetone, which could occur during the preparation of polarography samples, the stoppered volumetric flask was kept in a cold water bath. After addition of each reagent, the volumetric flask was stirred and then left in the water bath. This operation lasted approximately 5−10 minutes. The moment of complexing agent addition must be exactly noted. The yellow colour occurred immediately after the addition of ammonium thiocyanate solution. The order of addition indicated above, ensured a complete and rapid complexation, as well as the obtaining of the well-developed reduction waves, hindering the apparition of unreactive or unreducible forms. The solution to analyse was passed into the cell. The 30 minutes nitrogen bubbling, with a small and constant flow, ensured a complete deaeration. During the recording, nitrogen was introduced into the cell, in order to maintain an inert atmosphere, and the cell was kept at 25°. All the polarograms were made exactly after 40 minutes since the addition of the ammonium thiocyanate. By observing and maintaining these conditions reproducible waves were obtained. From the same solution as well as from the different solutions with the same composition several polarograms were recorded between 40 and 60 minutes. Blank solutions, without niobium, were prepared in the same manner and their polarographical behaviour was observed.

EXPERIMENTAL RESULTS

Niobium(V) complexated with thiocyanate in hydrochloric acid medium was reduced polarographically and our study was based on this observation. The blank samples of reagents produced no waves within the potential studied. The reduction was also recorded in aqueous medium, without acetone. Small waves, rather poorly defined, were obtained, which disappeared at dilution at the same time with the decomposition of the yellow niobium-thiocyanate complex. The increase in the acid concentration over 7 M somewhat improved the reduction, but owing to the polymerisation and decomposition of the thiocyanic ion and to the ammonium chloride salting out effect, the results were erroneous.

Acetone addition led to the well-developed waves (Fig. 1) having an increased height, perfectly reproducible, allowing quantitative determination of niobium in this medium. By acetone addition, the solution acidity could be decreased, and clear waves were obtained in a large range of concentrations. The variation of reagent concentration, of the temperature and of the time of standing, considerably influenced the reduction process by changing the height and the form of the wave, the half-wave potential and the system stability. These factors were studied in order to find out the best working conditions.

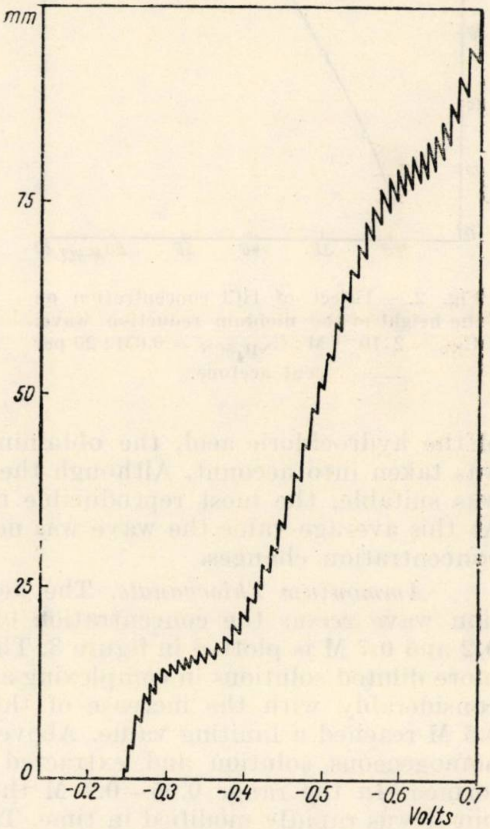


Fig. 1. — Reduction wave of niobium in HCl — NH_4SCN medium. $C_{Nb} = 2.10^{-3}$ M; $C_{HCl} = 6$ M; $C_{NH_4SCN} = 0.6$ M; 20 per cent acetone.

Hydrochloric Acid. The curve in figure 2 represents the variation of the wave-height *versus* the acidity of the solution, between 2 and

6.5 M–HCl. As it can be seen, the height of the wave increased very rapidly at the beginning of the studied range and reached a limit value at 5 M–HCl. The increase of acid concentration between 5 and 6.5 M did not practically change the height of the wave, but only the half-wave potential. Above 6.5 M–HCl, the wave could be difficultly analysed owing to the interference with the hydrogen wave, and in solution the salting out of the ammonium chloride occurred. To choose the best concentration of the hydrochloric acid, the obtaining of the whole height of the wave was taken into account. Although the whole range between 5 and 6.5 M was suitable, the most reproducible results were obtained at 6 M–HCl. At this average value the wave was no more influenced by the small acid concentration changes.

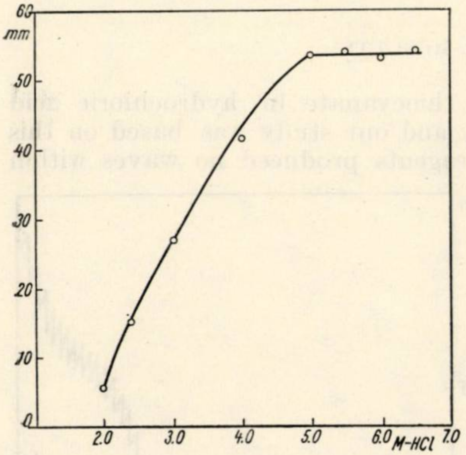


Fig. 2. – Effect of HCl concentration on the height of the niobium reduction wave. $C_{Nb} = 2.10^{-3}$ M ; $C_{NH_4SCN} = 0.6$M ; 20 per cent acetone.

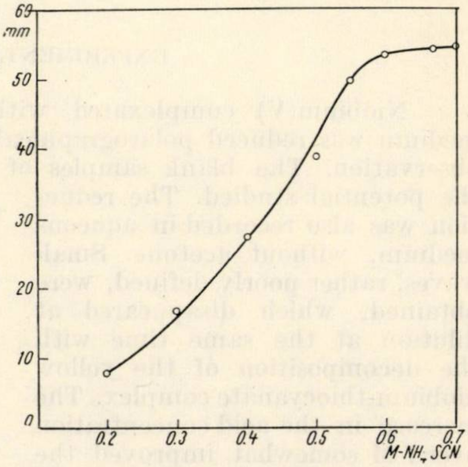


Fig. 3. – Effect of NH_4SCN concentration on the height of the niobium reduction wave. $C_{Nb} = 2.10^{-3}$M ; $C_{HCl} = 5$M ; 20 per cent acetone.

Ammonium Thiocyanate. The height variation of the niobium reduction wave *versus* the concentration of ammonium thiocyanate, between 0.2 and 0.7 M is plotted in figure 3. The reduction could take place also in more diluted solutions in complexing agent, but the wave height increased considerably with the increase of thiocyanate concentration, and after 0.6 M reached a limiting value. Above 0.7 M, acetone separated from the homogeneous solution and extracted the niobium-thiocyanate complex formed. In the range 0.65–0.7 M the maximum wave height occurred, but it was rapidly modified in time. Therefore we chose the concentration of 0.6 M as optimum value.

Acetone. Acetone addition allowed the obtaining of the very well-developed waves. The influence of the acetone concentration was less important than of the other reagents. Figure 4 shows that the wave reached a maximum height at a content of 20 per cent (in volumes), after which it slowly decreased. This decrease of the wave was compensated by an increased stability of the system in time, therefore the concentrations of 20–30 per cent could be considered as optimum values. Above 30 per cent acetone contents in solution, it began the salting out of the ammonium chloride.

Temperature. Figure 5 shows the influence of the temperature in the range 20° and 30°. As it can be seen, by the increase of temperature within this range, the wave height became almost double, the increase being 7.5 per cent/°C. This fact imposed a rigorous thermostating. The choice of the working temperature at 25°, where the waves obtained were sufficiently large, was convenient also from the view-point of the complex stability.

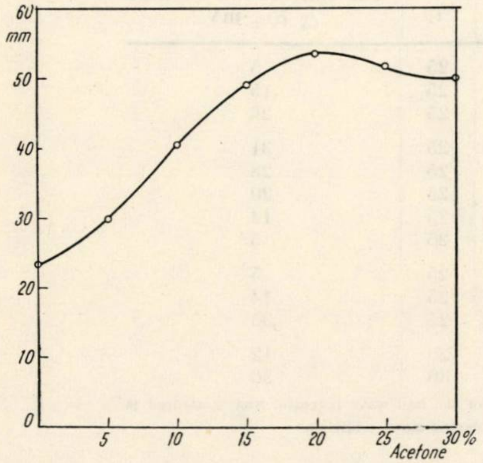


Fig. 4. — Effect of acetone concentration on the height of the niobium reduction wave. $C_{Nb} = 2.10^{-3}M$; $C_{HCl} = 5M$; $C_{NH_4SCN} = 0.6M$.

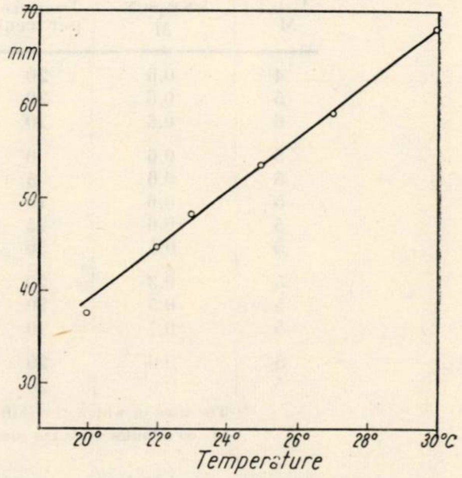


Fig. 5. — Effect of temperature on the height of the niobium reduction wave. $C_{Nb} = 2.10^{-3}M$; $C_{HCl} = 5M$; $C_{NH_4SCN} = 0.6M$; 20 per cent acetone.

Time of Standing. We noticed that also the time of standing (between the mixing of the reagents and the recording of polarograms) influenced the reduction wave. The factor time was studied concomitantly with the other factors. Generally, the wave height showed imperceptible changes between 40 and 50 minutes after the mixing of the complexing agent which was a sufficient time for the recording of the polarograms. This time was also sufficient for the complete deaeration, thermostating and for the preparation of the recorder. After 50–55 minutes, the change of the waves became visible, the plateaus were sloping and the waves became longer. Between 40–60 minutes the wave increased with 0–5 per cent *versus* the reagents concentration. This increase was larger for too diluted solutions in complexing agent, and generally, when the wave-height was very low. After 2–3 hours the waves appeared unclear. Over the entire considered time range, a slow shift of the wave on the ordinate took place, due to the increase with the time of the residual current, as well as a slow shift of the half-wave potential to more negative values, as shown in Table 1.

Table 1

The average values of the half-wave potential shift with the time, *) *versus* the reagents concentrations and the temperature

C_{HCl} M	C_{NH_4SCN} M	$C_{acetone}$ per cent	t °C	The shift during the time $\Delta E_{1/2}$ mV
4	0.6	20	25	5
5	0.6	20	25	15
6	0.6	20	25	26
5	0.6	0	25	31
5	0.6	5	25	28
5	0.6	10	25	20
5	0.6	25	25	14
5	0.6	30	25	5
5	0.3	20	25	5
5	0.5	20	25	14
5	0.7	20	25	35
5	0.6	20	20	12
5	0.6	20	30	36

*) The time in which the shift of the half-wave potential was measured is 40 – 60 minutes after the complexing agent addition.

In order to establish the optimum polarographic conditions, we followed, besides the maximum height of the reduction wave in the conditions when the working parameters influenced it as little as possible, also the largest stability of the wave with the time.

In the optimum conditions given (6.0 M – HCl, 0.60 M – NH_4SCN, 20 per cent acetone, t = 25° and time, 40 – 50 minutes) polarograms with different niobium concentrations were carried out and a linear proportionality between the wave height and the niobium concentration ($5 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-3}$ M) was obtained, as it can be seen in the calibration graph given in figure 6.

DISCUSSIONS

Most authors explained the pronounced inertia on reduction of the niobium ion(V) by the hydrolysis of Nb^{+5} up to polynuclear unreducible species.

The opinion that the reduction inertia would be due to the strong hydration of the niobium ion(V), which increases considerably the activation energy of the electrode process, was also advanced. We consider that this latter hypothesis is likely when dealing with ions with small ionic radius and high charge, and consequently there are favourable conditions for a very strong hydration. If the hydration shell is the cause of the reduction inertia, then, when binding the Nb^{+5} ion to a complex ion, the hydration would decrease. The increase of the solution acidity, as well as the addition of an organic solvent lead to the decrease of water activity and consequently have the same effect. Our experimental results agree with this view-point. As we have shown, at the same time with the increase of acidity, the complexing agent and acetone concentrations, the wave height increased. It is true that also in the case when hydrolysis or formation of some polynuclear species would cause the reduction inertia, the above mentioned factors behave in the same way.

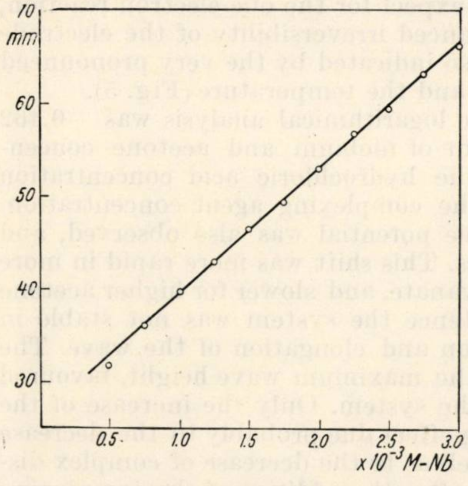


Fig. 6. — Calibration graph. $C_{HCl} = 6M$; $C_{NH_4SCN} = 0.6M$; 20 per cent acetone.

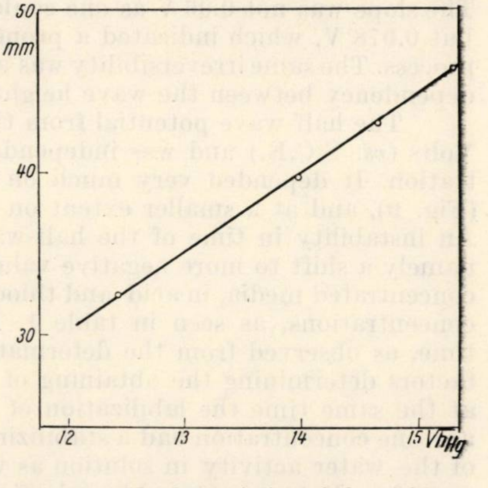


Fig. 7. — Height variation of the niobium reduction wave *versus* the height of mercury reservoir. $C_{Nb} = 1.10^{-3}M$; $C_{HCl} = 6M$; $C_{NH_4SCN} = 0.6M$; 20 per cent acetone.

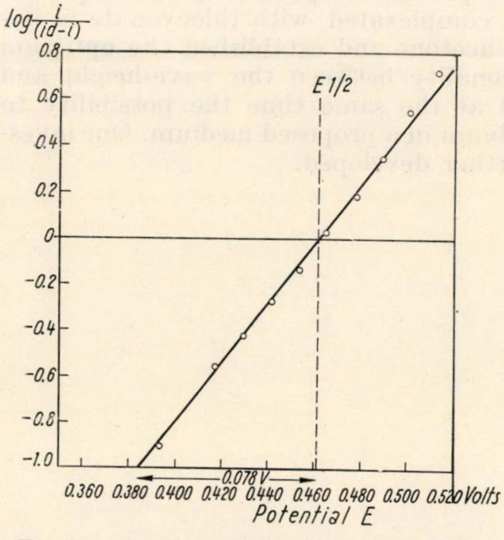


Fig. 8. — Logarithmic plotting of the polarographic curve. $C_{Nb} = 1.10^{-3}M$; $C_{HCl} = 6M$; $C_{NH_4SCN} = 0.6M$; 20 per cent acetone.

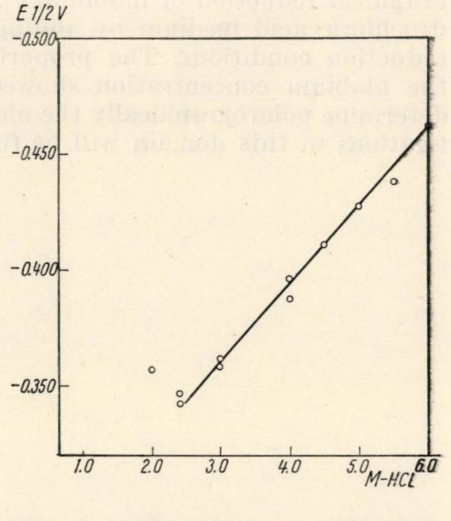


Fig. 9. — Effect of HCl concentration on the half-wave potential. $C_{Nb} = 2.10^{-3}M$; $C_{NH_4SCN} = 0.6M$; 20 per cent acetone.

The electrode process was diffusion-controlled as it results from the wave height, which is a linear function of $\sqrt{h_{Hg}}$ (Fig. 7). The same diffusion-controlled electrode process was also indicated by the logarithmic analysis of the polarographical curve, which shows, that a plot of $\log i/(i_d-i)$ against the applied potential E led to a straight line (Fig. 8). The slope was not 0.06 V as one could expect for the one-electron reaction, but 0.078 V, which indicated a pronounced irreversibility of the electrode process. The same irreversibility was also indicated by the very pronounced dependency between the wave height and the temperature (Fig. 5).

The half-wave potential from the logarithmical analysis was —0.462 Volts (*vs.* S.C.E.) and was independent of niobium and acetone concentration. It depended very much on the hydrochloric acid concentration (Fig. 9), and at a smaller extent on the complexing agent concentration. An instability in time of the half-wave potential was also observed, and namely a shift to more negative values. This shift was more rapid in more concentrated media, in acid and thiocyanate, and slower for higher acetone concentrations, as seen in table 1. Hence the system was not stable in time, as observed from the deformation and elongation of the wave. The factors determining the obtaining of the maximum wave height, favoured at the same time the labilization of the system. Only the increase of the acetone concentration had a stabilizing effect due probably to the decrease of the water activity in solution as well as to the decrease of complex dissociation. Between 40 and 50 minutes after the addition of the complexing agent, at a suitably working acidity, the waves were well-developed, reproducible and allowed the polarography in convenient conditions.

In conclusion, our experiments proved the possibility of the polarographical reduction of niobium(V), complexated with thiocyanate in hydrochloric acid medium by adding acetone and established the optimum reduction conditions. The proportionality between the wave-height and the niobium concentration showed at the same time the possibility to determine polarographically the niobium in a proposed medium. Our investigations in this domain will be further developed.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 645–651 (1967)

PAPIERELEKTROCHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG DER BILDUNG VON VERBINDUNGEN DES URANS UND EINIGER BEGLEITELEMENTE IN GEGENWART VON ESSIGSÄURE. I

TRENNUNG DES UO_2^{2+} VON Y^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Sr^{2+} UND Cs^{+}

GH. MARCU und AL. BOTAR

aus dem Laboratorium für Radiochemie des Chemischen Instituts der Akademie, Zweigestelle Cluj, str. Donath, 59

Eingegangen am 29. September 1966

Es wurden die elektrochromatographischen Wanderungsgeschwindigkeiten der untersuchten Elemente in 0,5 m Essigsäure im pH-Gebiete : 2,14–6,01 bestimmt. Es wurde festgestellt, daß unter diesen Bedingungen nur das UO_2^{2+}-Ion negativ geladene Komplexe mit der Zusammensetzung : $UO_2(CH_3COO)_3^-$ bilden kann, welche in entgegengesetzte Richtung als die übrigen Elemente wandern. Aufgrund dieser Beobachtungen, wurde eine papierelektrochromatographische Schnellmethode für die Trennung des Urans von Y, Ce, Fe, Co, Ni, Cu, Sr und Cs ausgearbeitet. Die besten Ergebnisse wurden in Essigsäure, bei pH-Werten von 3,56–3,84 und einem Potentialwert von 900 V, auf Whatman Papier Nr. 5 erhalten. Die Versuchsdauer betrug nicht mehr als 30 Min.

Die verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit bei der Papierelektrochromatographie die das UO_2^{2+}-Ion im Vergleich zu Eu^{152}, Pm^{147}, Am^{241} und Cm^{246} in Essigsäure aufweist, ermöglicht es uns, eine neue Trennungsmethode des Urans von den meisten Begleitelementen auszuarbeiten.[1, 2] Diese Methode ist zur Analyse der Urangesteine und des in Kerneinrichtungen verwendeten Urans geeignet.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, kann von den untersuchten Elementen nur das UO_2^{2+}-Ion negativ geladene $UO_2(CH_3COO)_3^-$-Ionen bilden.

---

[1] V. Knobloкн und Gh. Marcu, Preprint O. I. Ya. I., Dubna, Nr. 1844.

[2] Gh. Marcu und T. Marcu, Preprint O. I. Ya. I., Dubna, Nr. 1843.

Tabelle 1

Die Verbindungen der untersuchten Elementen in Essigsäure

Element	Die entstehenden Verbindungen	Literatur
Y (III)	$Y(CH_3COO)^{2+}$; $Y(CH_3COO)_2^+$	3
Ce (III)	$Ce(CH_3COO)^{2+}$; $Ce(CH_3COO)_2^+$; $Ce(CH_3COO)_3^0$	4
Fe (III)	$[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]^+$; $[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)]^{2+}$ $[Fe_3(CH_3COO)_6]^{3+}$	5
U (VI)	$UO_2(CH_3COO)^+$; $UO_2(CH_3COO)_2^0$; $UO_2(CH_3COO)_3^-$	6
Co (III)	$Co(CH_3COO)^+$; $Co(CH_3COO)_2^0$	7
Ni (II)	$Ni(CH_3COO)^+$; $Ni(CH_3COO)_2^0$	8
Cu (II)	$Cu(CH_3COO)^+$; $Cu(CH_3COO)_2^0$	9
Sr (II)	$Sr(CH_3COO)^+$	10

Ahrland,[11] Gelman und Mitarbeiter,[6] Nikolskii und Mitarbeiter,[12,13] sowie Tishkoff[14] haben festgestellt, daß das UO_2^{2+}-Ion in essigsaurem Medium an folgenden Gleichgewichtsreaktionen teilnimmt :

$$UO_2^{2+} + CH_3COO^- \rightleftarrows UO_2(CH_3COO)^+$$
$$UO_2^{2+} + 2CH_3COO^- \rightleftarrows UO_2(CH_3COO)_2^0$$
$$UO_2^{2+} + 3CH_3COO^- \rightleftarrows UO_2(CH_3COO)_3^-$$
$$UO_2(CH_3COO)^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows UO_2(CH_3COO)_2^0$$
$$UO_2(CH_3COO)^+ + 2CH_3COO^- \rightleftarrows UO_2(CH_3COO)_3^-$$
$$UO_2(CH_3COO)_2^0 + CH_3COO^- \rightleftarrows UO_2(CH_3COO)_3^-$$

Die Elemente Y, Ce, Fe, Co, Ni, Cu, Sr und Cs bilden nur positiv geladene Ionen und deshalb ist unter bestimmten Bedingungen in Essigsäure die Trennung der negativ geladenen $UO_2(CH_3COO)_3^-$-Ionen von den übrigen, positiv geladenen Ionen, die in entgegengesetzte Richtung wandern, möglich. Zur Erforschung der günstigen Arbeitsbedingungen dieser Trennung, wurde zuerst eine systematische papierelektrochromatographische Untersuchung über die Bildung der Acetatderivate dieser Elemente durchgeführt. Auf diesem Wege wurden die Wanderungsgeschwindigkeiten im Verhältnis zum pH-Wert und zur Konzentration der Säure bestimmt. Ebenso wurde auch die Wanderungsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Versuchsdauer, zur Potentialdifferenz und zur Qualität des chromatographischen Papiers untersucht.

---

[3] A. Sonesson, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1495 (1960).

[4] S. Fronaeus, *Svensk. Kem. Tidsk.*, **65**, 19 (1953).

[5] Weinland und Gusman, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **42**, 3881 (1909).

[6] A. D. Gelman, A. I. Moskvin, L. M. Saitsev und M. P. Mefodeva, „Kompleksnye soedineniya transuranovykh elementov", Izd. A. N. SSSR, Moskau, 1961.

[7] D. Pechanski und Y. Wormser, *Bull. Soc. chim. France*, **1—5**, 879 (1960).

[8] S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand.*, **6**, 1200 (1952).

[9] S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 859 (1951).

[10] C. A. Colman Porter und C. B. Monk, *J. Chem. Soc.*, **1952**. 4363.

[11] S. Ahrland, *Acta Chem. Scand.*, **3**, 783 (1949); **5**, 199, 1151 (1951).

[12] V. P. Nikolskii und V. I. Paramonova, *Trudy mezhdunarodnoi Konferentsii po mirnomu ispolsovaniu atomnoi energii*, Atomizdat, Moskau, 1959.

[13] V. P. Nikolskii, V. V. Kolychev, A. L. Grekovich und V. I. Paramonova, *Radiokhimya*, **2**, 330 (1960).

[14] G. H. Tishkoff, „Pharmacology and Toxicology of Uranium Compounds", New York, 1949.

THEORETISCHE GRUNDLAGE DER METHODE

Die elektrochromatographischen Wanderungsgeschwindigkeiten (u) bestimmten wir an Hand der Gleichung von Kunkel und Tiselius,[15] welche in einer früheren Arbeit erörtert wurde[16]:

$$u = d\,\frac{l}{tV}\left(\frac{l'}{l}\right)^2 \cdot \frac{1}{R_f} \quad \mathrm{cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}}$$

EXPERIMENTELLES

Alle Messungen wurden mit Hilfe eines Papierelektrochromatographen nach Consden, Gordon und Martin[17] mit horizontal zwischen zwei Glasplatten eingelagerten und mit Wasser gekühlten chromatographischen Papierstreifen, bei 18° durchgeführt.

Die Untersuchungen wurden in 0,5 m Essigsäure im pH-Bereiche: 2,14 – 6,01 ((mit NaOH) eingestellt bei Ionenstärke $\mu = 0{,}1$ ($NaClO_4$)) durchgeführt. Die obenerwähnten Elemente wurden mit einer Mikropipette auf die Mitte des chromatographischen Papierstreifens aufgetragen, dessen Endpunkte mit einer Potentialdifferenz von 900 V, bei 10 mA geladen wurde. Versuchsdauer 30 Min. Die Wanderung der mit Y^{90}, Sr^{90} und Cs^{13} markierten Y-, Sr-, Cs-Komponenten wurden radiometrisch verfolgt. Die Wanderung der Ionen UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} wurde mit Farbreagenzien wie $K_4\,[Fe(CN)_6]$ für UO_2^{2+}, Fe^{3+} und Cu^{2+} und mit einer alkoholischen Lösung der Rubeansäure für Ni^{2+} und Co^{2+}, bzw. mit einer ammoniakalischen H_2O_2-Lösung für Ce^{3+} nachgewiesen. Die Verschiebung aller Verbindungen wurde gegen die Stellung der Glukose korrigiert, welche mit dem untersuchten Element an den chromatographischen Papierstreifen adsorbiert.

Die Wanderungswerte (d) und die Summe der elektrochromatographischen Wanderungsgeschwindigkeiten (u) in Abhängigkeit von den pH-Werten, sind in den Tabellen 2 und 3

Tabelle 2

Wanderung von UO_2^{2+}, Y^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Sr^{2+} und Cs^{+} in 0,5 m Essigsäure bei 900 V. Versuchsdauer 30 Min.

pH	Wanderung der untersuchten Verbindungen d, cm								
	UO_2^{2+}	Y^{3+}	Ce^{3+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Sr^{2+}	Cs^{+}
2,14	−3,0	−5,8	−6,8	−3,6	−9,8	−10,6	−6,7	−12,5	−15,6
2,38	−2,8	−5,5	−6,4	−2,9	−9,8	− 9,8	−4,9	−10,0	−15,5
2,70	−2,0	−5,0	−6,9	−2,5	−9,2	− 9,3	−4,3	−10,0	−13,5
2,94	−0,7	−2,5	−6,8	−2,7	−7,5	− 7,9	−4,9	−10,0	−13,0
3,21	−0,2	−2,2	−6,8	−2,8	−7,0	− 7,2	−5,0	−10,0	−12,0
3,56	+2,0	−2,0	−5,9	−2,5	−5,3	− 5,6	−3,6	− 9,0	−11,5
3,84	+3,0	−1,5	−3,5	−1,7	−5,2	− 4,6	−3,0	− 9,5	−10,5
4,05	+3,7	−1,5	−3,1	−1,7	−4,3	− 4,8	−2,3	− 9,0	− 8,5
4,30	+3,6	−1,0	−2,8	−1,6	−3,7	− 4,0	−2,3	− 7,0	− 8,5
4,65	+3,4	−0,5	−2,7	−1,7	−3,6	− 3,1	−1,6	− 8,0	− 8,0
4,96	+3,5	0,0	−2,3	−1,0	−3,6	− 3,5	−1,6	− 7,5	− 8,0
5,28	+3,7	0,0	−2,1	−0,8	−3,9	− 3,6	−1,7	− 6,5	− 8,0
5,46	+3,7	0,0	−2,0	−0,7	−3,6	− 3,3	−1,6	− 7,5	− 8,0
5,77	+3,1	0,0	−2,1	−0,7	−3,3	− 3,1	−1,6	− 8,0	− 8,0
6,01	+3,6	0,0	−2,0	−0,3	−3,6	− 3,5	−1,7	− 7,0	− 8,0

---

[15] H. G. Kunkel und A. Tiselius, *J. Gen. Physiol.*, **35**, 89 (1951).

[16] Gh. Marcu, *Anal. Univ. Buc., Ser. Şti. nat.* (*Chim.*), **14**, 9 (1965).

[17] R. Consden, A. H. Gordon und A. P. Martin, *Biochem. J.*, **40**, 33 (1946).

zusammengestellt. Die in Abhängigkeit von den pH-Werten chromatographisch bestimmten R_f-Werte sind in Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 3

Summe der elektrochromatographischen Wanderung (*u*) der UO_2^{2+}, Y^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Sr^{2+} und Cs^+ in 0,5 m Essigsäure bei 900 V

pH	Summe der elektrochromatographischen Wanderung (*u*) × 10^{-4}, $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$								
	UO_2^{2+}	Y^{3+}	Ce^{3+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Sr^{2+}	Cs^+
2,14	−1,8	−17,0	−4,3	−2,0	−5,6	−5,7	−3,8	−8,0	−8,5
2,38	−1,8	−16,0	−3,5	−1,6	−5,6	−5,6	−2,9	−6,5	−8,4
2,70	−1,3	−15,0	−3,8	−1,4	−5,2	−5,1	−2,5	−6,5	−7,1
2,94	−0,5	−12,3	−3,7	−1,5	−4,2	−4,2	−2,8	−6,4	−6,9
3,21	−0,1	− 6,2	−3,5	−1,6	−3,9	−3,9	−2,5	−6,2	−6,3
3,56	+1,4	− 6,3	−3,0	−1,4	−2,9	−3,0	−2,1	−5,6	−9,0
3,84	+2,1	− 4,7	−2,8	−1,0	−2,8	−2,5	−1,7	−6,2	−5,5
4,05	+2,5	− 4,6	−1,7	−0,9	−2,4	−2,7	−1,3	−5,6	−4,4
4,30	+2,3	− 3,1	−1,4	−0,8	−2,1	−2,2	−1,2	−4,5	−4,4
4,65	+2,3	− 1,5	−1,4	−0,9	−2,0	−1,7	−0,9	−5,1	−4,2
4,96	+2,3	0,0	−1,2	−0,6	−1,9	−1,9	−0,9	−4,9	−4,2
5,28	+2,5	0,0	−1,1	−0,5	−2,1	−1,9	−0,9	−4,2	−4,1
5,46	+2,4	0,0	−1,0	−0,4	−2,0	−1,8	−0,9	−4,8	−3,9
5,77	+2,2	0,0	−1,0	−0,3	−1,9	−1,7	−0,9	−5,2	−4,0
6,01	+2,3	0,0	−1,0	−0,2	−0,2	−1,8	−0,9	−4,4	−4,2

Tabelle 4

Die R_f-Werte in Abhängigkeit vom pH-Wert (Irrigation mit Essigsäure)

pH	R_f								
	UO_2^{2+}	Y^{3+}	Ce^{3+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Sr^{2+}	Cs^+
2,28	0,97	0,31	1,00	0,95	0,97	0,98	0,94	1,00	1,00
3,94	0,96	0,23	1,00	0,98	0,99	0,98	0,95	1,00	1,00
4,52	0,94	0,17	1,00	0,97	0,98	0,98	0,95	1,00	1,00
5,68	0,98	0,17	1,00	0,97	0,99	0,98	0,96	1,00	1,00
Durchschnitt	0,96	0,22	1,00	0,97	0,98	0,98	0,95	1,00	1,00

Zur Bestimmung des Einflusses der Essigsäurekonzentration auf die Bildung der Acetate der obenerwähnten Elemente und auf die optimalen Trennungsbedingungen des Urans, wurden mehrere Versuche mit verschiedenen Essigsäurekonzentrationen bei (0,1—5,0 m) pH-Wert 3,45 durchgeführt.

Diese Ergebnisse sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Der Einfluß der Qualität des chromatographischen Papiers auf die obenerwähnte Trennungsmethode wurde mit Hilfe der Elektrowanderung von U-Sr^{90}-Y^{90}-Ionen in Essigsäure bei einem pH-Werte 3,5 untersucht. Dabei verwendeten wir folgende Papiersorten : Whatman Nr. 1, 3, 5 und Schleicher-Schüll Nr. 2043 b.

Im letzten Teile dieser Arbeit, wurden die Werte der Wanderungsgeschwindigkeit der U-Sr^{90}-Y^{90}-Ionen in Abhängigkeit von der Versuchszeit (Tabelle 7) und der Potentialdifferenz (Tabelle 8), welche nach der Gleichung von Kunkel und Tiselius [15] die Ergebnisse der Versuche beeinflussen, untersucht.

Tabelle 5

Einfluß der Konzentration auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in Essigsäure bei 900 V. Versuchsdauer 30 Min.

Konzentration m	pH	d, cm								
		UO_2^{2+}	Y^{3+}	Ce^{3+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Sr^{2+}	Cs^+
5	3,42	+2,0	—	−1,3	−1,5	− 3,4	−3,8	−1,6	—	− 5,0
3	3,46	+2,9	—	−2,1	−2,6	− 6,3	−7,0	−3,2	—	− 6,0
1	3,40	+3,7	−2,0	−4,0	−3,5	−12,0	−8,8	−7,6	− 8,0	−10,0
0,5	3,42	+4,0	−2,0	−4,2	−3,5	−12,6	−9,4	−8,0	− 9,0	−13,0
0,3	3,45	+2,1	−2,5	−9,7	−3,5	−12,0	−8,6	−8,3	−10,5	−17,5
0,1	3,48	−0,9	−3,5	−11,7	−3,2	−12,4	−8,6	−8,2	−11,0	−17,5

Tabelle 6

Die Wanderungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom chromatographischen Papier bei 820 V

Chromatographisches Papier	Konzentration m	pH	d, cm		
			UO_2^{2+}	Y^{3+}	Sr^{2+}
Whatman Nr. 1	0,5	3,47	+2,4	−1,0	− 9,0
Whatman Nr. 3	0,5	3,47	+2,5	−1,5	−10,0
Whatman Nr. 5	0,5	3,47	+3,0	−2,0	−12,0
Schleicher-Schüll Nr. 2043 b	0,5	3,47	+2,5	−2,0	−11,0

Tabelle 7

Die Wanderungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Zeit Min.	Konzentration m	pH	d, cm		
			UO_2^{2+}	Y^{3+}	Sr^{2+}
5	0,5	3,48	+0,35	−0,5	− 1,5
10	0,5	3,48	+0,90	−1,0	− 3,5
20	0,5	3,48	+1,8	−1,5	− 6,5
40	0,5	3,48	+2,7	−2,0	−13,0
60	0,5	3,48	+3,5	−3,0	15,5

Tabelle 8

Die Wanderungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Potentialdifferenz

Potentialdifferenz	Konzentration m	pH	d, cm		
			UO_2^{2+}	Y^{3+}	Sr^{2+}
350	0,5	3,48	+1,1	−1,3	− 4,5
620	0,5	3,48	+1,7	−1,4	− 6,5
820	0,5	3,48	+2,6	−1,5	− 9,0
920	0,5	3,48	+3,2	−2,0	−10,0

DISKUSSION

Die in Abhängigkeit von den pH-Werten bestimmten Werte der Wanderungsgeschwindigkeit der untersuchten Elemente (Tabelle 3) zeigen, daß unter den obenbeschriebenen Reaktionsbedingungen in Essigsäure nur das UO_2^{2+}-Ion negativ geladene Ionen mit der Zusammensetzung $UO_2(CO_3COO)_3^-$ bildet, welche nach der Anode wandern. Die übrigen Elemente: Y, Ce, Fe, Co, Ni, Cu, Sr und Cs, bilden in einem breiten pH-Bereich (2,14–6,01) nur positiv geladene, nach der Katode wandernde Ionen. Dieses sehr verschiedene Verhalten des UO_2^{2+}-Ions, im Vergleich zu den untersuchten Elementen, ist sehr wichtig, da sich darauf die Trennung des Urans aus Gemischen begründet.

Aus den Werten der elektrochromatographischen Wanderungsgeschwindigkeit geht hervor, daß die besten Trennungsergebnisse des Urans von den Begleitelementen in einem pH-Bereich 3,56–4,01 in 0,5 m Essigsäure erzielt wird (Abb. 1). Chromatographisch ergibt sich, daß die Ionen UO_2^{2+}, Ce, Fe, Co, Ni, Cu, Sr und Cs nicht an das chromatographische Papier adsorbieren ($R_f \sim 1$). Nur das Y^{3+}-Ion wird unter diesen Bedingungen stark adsorbiert ($R_f \sim 0,22$). Für die Trennung beträgt die optimale Konzentration der Essigsäure 0,5 m, wenn bei einem pH-Wert von 3,45 gearbeitet wird. Mit Ausnahme des Ce^{3+}-Ions trennen sich alle untersuchten Elemente leicht von UO_2^{2+} und wandern in entgegengesetzte Richtung. Die Trennung des UO_2^{2+}-Ions von Ce^{3+} geschieht in 0,3 m Essig-

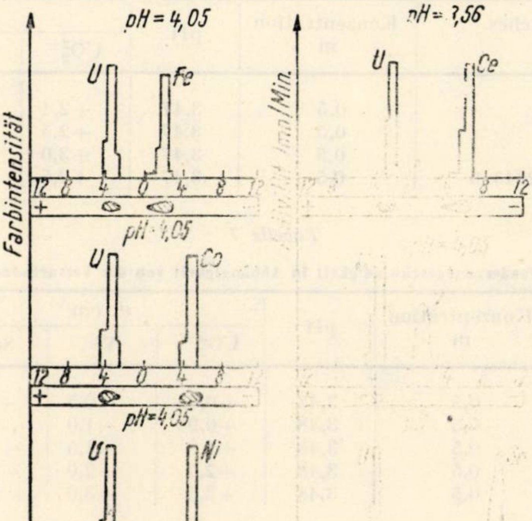


Abb. 1. – Die Trennung des Urans von Y, Ce, Fe, Co, Ni, Cu, Sr und Cs in 0,5 m Essigsäure.

säure viel besser. Von den verwendeten chromatographischen Papiersorten gibt das Whatman Papier Nr. 5 die besten Ergebnisse (Tabelle 6). Die Trennungsuntersuchungen in Abhängigkeit von der Versuchsdauer (Tabelle 7) und Potentialdifferenz zeigen (Tabelle 8), daß die Ergebnisse mit der Zunahme dieser Versuchsparameter genauer werden.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

1. Es wurden die Werte der elektrochromatographischen Wanderungsgeschwindigkeit folgender Ionen UO_2^{2+}, Y^{3+}, Fe^{3+}, Ce^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Sr^{2+} und Cs^{+} in 0,5 m Essigsäure, bei einem pH-Bereich von 2,14—6,01 bestimmt.

2. Es wurde festgestellt, daß unter diesen Bedingungen nur das UO_2^{2+}-Ion negativ geladene Ionen $UO_2(CH_3COO)_3^-$ gibt, welche nach der Anode wandern. Die übrigen Begleitelemente wandern in entgegengesetzte Richtung.

3. Es wurde eine schnelle Trennungsmethode für Uran von Y, Ce, Fe, Co, Ni, Cu, Sr und Cs unter Verwendung von Papierelektrochromatographie ausgearbeitet. Die besten Ergebnisse erzielt man in 0,5 m Essigsäure bei einem pH-Bereich von 3,56—4,05.

4. Das für diese Trennung geeignetste Papier ist Whatman Nr. 5.

5. Unter den obenerwähnten Untersuchungsbedingungen und bei einer Potentialdifferenz von 900 V (10 mA) beträgt die für die Trennung optimale Elektrowanderungsdauer 30 Min. In diesem Falle ist die Trennung des Urans von den Begleitelementen vollständig.

6. Unsere Ergebnisse zeigen, daß diese Methode für die Bestimmung kleiner Uranmengen sowohl in Mineralien, als auch in Spaltprodukten sehr geeignet ist.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 645—651 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, 12, 653 – 657 (1967)

L'ANALYSE DES SOLUTIONS D'URANYLE PAR LA MÉTHODE DES RÉFLEXIONS DES RADIATIONS β. II

L'ANALYSE DES SOLUTIONS D'AZOTATE D'URANYLE EN PRÉSENCE DE Al, Fe, Co, Ni, Cu et Pb

GH. MARCU, FL. TOLEA et V. SĂCELEAN

Laboratoire de Chimie des éléments radio-actifs, Université «Babeş-Bolyai», Cluj,
str. Arany János, 11

Reçu le 28 septembre 1966

Le travail établit que, dans le cas des systèmes binaires, l'uranium peut être déterminé dans une solution, par la réflexion des radiations β avec une erreur maximale de ± 0,70% en présence de 0 – 50 g/l de métal où le métal est Al, Fe, Co, Ni, Cu et avec une erreur maximale de ± 2,00% en présence de 0 – 15 g de Pb/l. Dans les mélanges complexes d'uranium avec du Al, Fe, Co, Ni, Cu et Pb en concentration de 0 – 50 g/l, l'uranium peut être déterminé avec une erreur de ± 2,5%. Il a été prouvé que la méthode peut être employée avec succès à l'analyse rapide continue des minerais solubilisés et des concentrations d'uranium avec une teneur minimale de 4 g U/l, avec une erreur maximale de ± 0,70%.

Par une méthode antérieure [1] on a démontré que, entre la concentration des solutions pures d'azotate d'uranyle et l'intensité des radiations β reflétées, il y a une dépendance linéaire dans le domaine de concentration 0,50 – 75,00 g U/l, ce qui a permis d'établir une méthode rapide d'analyse avec une erreur maximale de ±0,50 %.

En vertu de ces résultats nous nous sommes proposé d'étudier la possibilité de déterminer l'uranium en présence d'autres éléments et d'établir la concentration où ces derniers empêchent la détermination. Afin d'adopter la méthode pour l'analyse de l'uranium dans des minerais, les recherches ont porté sur des systèmes binaires formés d'azotate d'uranyle et d'azotate de l'un des éléments suivants : Al, Fe, Co, Ni, Cu, Pb, ainsi que sur un système complexe.

---

[1] Gh. Marcu, Fl. Tolea et V. Săcelean, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.* (sous presse).

LE PRINCIPE

Le principe qui a régi ces expériences a été exposé dans les travaux antérieurs.[1-4] La concentration d'uranium de la solution a été calculée par la méthode de la comparaison :

$$\frac{\Lambda_{\text{refl}\,et}}{\Lambda_{\text{refl}\,x}} = \frac{C_{et}}{C_x}, \tag{1}$$

où $\Lambda_{\text{refl}\,et}$ ainsi que $\Lambda_{\text{refl}\,x}$ représentent l'intensité des radiations β reflétées dans le cas de l'épreuve étalon et de l'épreuve analysée et C_{et} et C_x, la concentration en uranium de ces deux épreuves.

MODE DE TRAVAIL

Dans le cas des systèmes binaires, à un volume déterminé de solution qui contenait des quantités déterminées d'uranium et un élément accompagnant, on a mesuré l'intensité des radiations β reflétées, émises par une source de 15 mCi de ^{204}Tl. La quantité d'uranium présente dans la solution a été calculée à l'aide de la relation (1) et par la méthode graphique en utilisant la courbe étalon $\Lambda_{\text{refl}} = f(c)$ (fig. 2)

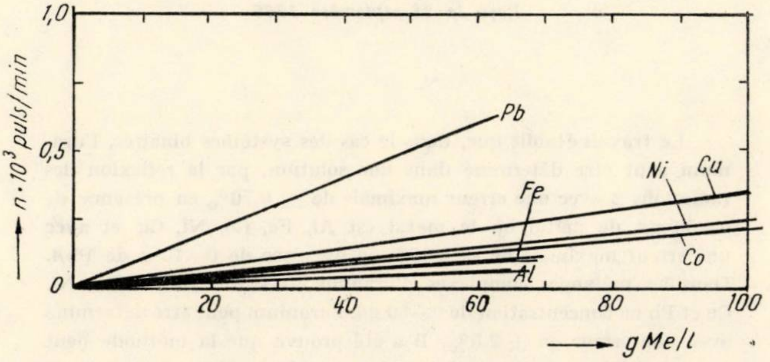


Fig. 1. — Variation d'intensité des radiations β reflétées en fonction de la concentration Me^n en g/l.

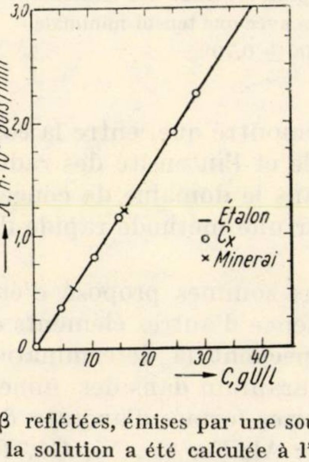


Fig. 2. — Courbe étalon pour la détermination de la teneur en uranium, $\Lambda_{\text{refl}} = f\,(c,\text{gU/l})$.

---

[2] Gh. Marcu et Gh. Murgu, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **7**, 7 (1963).
[3] Gh. Marcu et Fl. Tolea, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **11**, 7 (1966).
[4] Gh. Marcu et L. Ciora, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **11**, 125 (1966).

1. *L'analyse des systèmes binaires*: $UO_2(NO_3)_2-Me^n(NO_3)_n$ où Me^n = *AL(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) et Pb(II).*

Pour analyser ces systèmes on a effectué préalablement une étude systématique sur l'intensité des radiations β reflétées par les solutions d'azotates des éléments mentionnés. Les résultats sont donnés sur la figure 1, où on constate que la détermination d'uranium est possible en présence de ces éléments, si on tient compte de la correction pour l'intensité des radiations β reflétées par les azotates de Al, Fe, Co, Ni, Cu et Pb dans diverses concentrations.

Afin d'établir les concentrations où les ions des éléments mentionnés empêchent la détermination d'uranium dans les solutions par la méthode de la réflexion des radiations β, on a analysé des systèmes binaires formés d'azotates d'uranyle à des concentrations constantes et l'azotate d'un de ces éléments à des concentrations variables. Comme on peut le constater du tableau 1, l'aluminium empêche le moins la détermination d'uranium des solutions.

En effet, la présence de 0–50 g Al/l n'empêche pas la détermination de l'uranium.

Tableau 1

La détermination d'uranium dans des mélanges binaires formés de solutions d'azotates d'uranyle et Al, Fe, Co Ni, Cu ou Pb par la réflexion des radiations β

nº	U pris g/l	Me^n pris g/l	Λ réfl. puls/min	U *trouvé* g/l	ε %
a. Système $-UO_2(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$					
1	25,0	0	1,698	25,000	0,00
2	25,0	50	1,696	24,970	−0,12
b. Système $-UO_2(NO_3)_2-Fe(NO_3)_2$					
1	15,0	0	1,091	15,000	0,000
2	15,0	20	1,089	14,972	−0,19
3	15,0	40	1,097	15,090	+0,60
c. Système $UO_2(NO_3)_2-Co(NO_3)_2$					
1	12,7	0	988	12,700	0,00
2	12,7	20	989	12,712	+0,10
3	12,7	40	995	12,790	+0,70
4	12,7	60	981	12,611	−0,70
d. Système $UO_2(NO_3)_2-Ni(NO_3)_2$					
1	25,0	0	1,698	25,000	0,00
2	25,0	20	1,692	24,910	−0,36
3	25,0	40	1,710	25,170	+0,68
4	25,0	60	1,705	25,125	+0,50
e. Système $UO_2(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2$					
1	15,0	0	1,091	15,000	0,00
2	15,0	20	1,098	15,098	+0,65
3	15,0	40	1,086	14,931	−0,46
4	15,0	60	1,099	15,105	+0,70
f. Système $UO_2(NO_3)_2-Pb(NO_3)_2$					
1	20,0	0	1,365	20,000	0,00
2	20,0	1	1,370	20,060	+0,30
3	20,0	5	1,393	20,400	+2,00
4	20,0	10	1,386	20,300	+1,50
5	20,0	15	1,393	20,400	+2,00

Le fer, le cobalt, le nickel et le cuivre permettent aussi la détermination dans de bonnes conditions de l'uranium des systèmes binaires. Comme il résulte des données expérimentales inscrites dans le tableau 1, ils ne s'opposent pas sensiblement à la détermination de l'uranium dans le cas où ils sont présents dans des concentrations de 0—50 g Me^n/l.

L'erreur maximale dans ces déterminations est de ± 0,70%, tandis que les déterminations en présence du plomb sont affectées d'une erreur maximale de ± 2%, dans le domaine des concentrations 0—15 g Pb/l.

Les données ci-dessus permettent de remarquer que plus l'élément en présence duquel on détermine l'uranium par la méthode de la réflexion des radiations β présente un nombre d'ordre Z plus petit, plus les résultats obtenus sont affectés d'une erreur moindre.

2. *L'analyse d'un système complexe*: $UO_2(NO_3)_2-Al(NO_3)_3-Fe(NO_3)_3-Co(NO_3)_2-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Pb(NO_3)_2$

En tenant compte des bons résultats obtenus dans l'analyse des systèmes binaires étudiés, on a cherché à établir dans quelle mesure il est possible de déterminer des quantités variables d'uranium sur un fonds constant d'éléments accompagnants, dont la concentration exprimée en g/l ne dépasse pas 50 g/l.

Tableau 2

La détermination d'uranium d'un système complexe d'éléments

nº	U pris g/l	(Al, Fe, Co, Ni, Cu, Pb), g/l	Λ réfl. puls/min	U *trouvé* g/l	ε %
1	5,0	45,4	350	4,900	−2,0
2	10,0	45,4	800	10,250	+2,5
3	15,0	45,4	1 181	15,225	+1,5
4	24,5	45,4	1 911	24,794	+1,2
5	30,0	45,4	2 235	29,250	−2,5

Les résultats obtenus et donnés au tableau 2, démontrent que cela est possible, l'erreur maximale dont sont affectés les résultats étant de ± 2,50%. Ce fait démontre que dans le cas d'analyses de contrôle continuel dans des conditions d'usine, d'usinages des minerais ou des concentrations riches en uranium, la méthode est avantageuse, étant donné la rapidité d'exécution et la possibilité d'automatisation.

3. *L'analyse d'un minerai enrichi en uranium*

En vertu des données obtenues on a essayé d'analyser un minerai d'uranium enrichi artificiellement en uranium.

Ce minerai contenait comme éléments accompagnants : Pb 0,1%, Cr 0,1%, Mo — traces, Mn 0,1%, Fe — prédominant, Ni 0,1%, Ti 0,1% et Mg, Ca, Al, Si. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.

Tableau 3

L'analyse d'un minerai enrichi d'uranium

nº	U pris g/l	Λ réfl. puls/min	U *trouvé* g/l	ε %
1	7,500	545	7,450	−0,66
2	15,876	1 200	15,987	+0,70

On voit qu'à une concentration de 0—15,8 g U/l, dans les conditions données, la détermination est possible avec une erreur de ± 0,70%.

CONCLUSIONS

1. On a établi que, dans le cas des systèmes binaires, l'uranium peut être déterminé dans la solution par la réflexion des radiations β. En présence de 0—50 g Al/l, la détermination n'est pas empêchée ; dans le cas de Fe, Co, Ni, Cu, dans le même domaine de concentration, elle est accompagnée d'une erreur de ± 0,70 % et en présence de 0—15 g Pb/l, d'une erreur de ± 2,00 %.

2. Dans les mélanges complexes d'uranium avec du Al, Fe, Co, Ni, Cu et Pb, en concentrations de 0—50 g/l, l'uranium peut être déterminé avec une erreur maximale de ±2,50 %.

3. La méthode peut être appliquée avec succès dans une analyse rapide des minerais et des concentrations d'uranium avec un contenu minimal de 7 g U/l et une erreur maximale de ± 0,70 %.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 659 – 666 (1967)

UN NOUVEL INDICATEUR D'ADSORPTION UTILISÉ EN ARGENTOMÉTRIE

E. POPPER, L. ROMAN, ELEONORA TABĂRĂ et MARIA ŞERBAN

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, Cluj, str. Pasteur, 4

Reçu le 15 novembre 1966

Dans la littérature, le violet de méthyle est cité comme un indicateur acido-basique employé en volumétrie par des réactions de neutralisation. Dans ce travail, on propose d'utiliser cet indicateur en argentométrie, où le violet de méthyle se comporte comme un indicateur d'adsorption. Cet indicateur peut être utilisé au titrage argentométrique des halogènes (des chlorures et bromures). Etant donné que, au point d'équivalence, l'indicateur fonctionne de façon réversible, il peut être utilisé aussi au titrage de l'argent avec les halogénures. Par rapport à d'autres indicateurs d'adsorption employés en argentométrie, le violet de méthyle présente des avantages nets, en permettant des macro- et des microdosages.

L'argentométrie appartient aux méthodes volumétriques d'analyse employées au dosage des halogénures par des réactions de précipitation avec de l'azotate d'argent. Il va sans dire que les méthodes argentométriques peuvent être employées aussi au dosage de l'argent par précipitation avec des halogénures alcalins.

Le point d'équivalence en argentométrie peut être mis en évidence par voie conductométrique, potentiométrique, ampérométrique ou à l'aide des indicateurs. Ces indicateurs peuvent être des indicateurs d'ions (internes ou externes), redox ou d'adsorption (de couleur ou de fluorescence). [1] Chacun de ces indicateurs peut être employé dans certains cas et dans certaines conditions. [2]

Dans la littérature sont indiqués une série d'indicateurs d'adsorption, parmi lesquels la fluorescéine,[3] l'éosine, [4] la phénosafranine, [5] etc. Bien que les indicateurs d'adsorption soient utilisés fréquemment en argentométrie, et dans certains cas avec des résultats très satisfaisants, ils présentent le désavantage que les ions d'hydrogène affectent sensiblement le changement de couleur, c'est-à-dire leur virage. Ainsi, dans le cas de la fluorescéine, de la dichlorfluorescéine et de l'éosine, qui sont des acides faibles, dans des solutions fortement acides l'ionisation de l'indicateur est rétrogradée parce que dans la solution il n'y a pas assez d'ions pour former une couche d'adsorption colorée. [4] Aussi la méthode de Volhard, que l'on peut appliquer aussi en milieu acide, est-elle préférée.

---

[1] E. Popper, L. Roman et R. Crăciuneanu, « Chimie analitică cantitativă », Ed. didactică şi pedagogică, Bucarest, 1965, p. 145.

[2] I. M. Kolthoff et Ph. J. Elving, « Treatise on analytical chemistry », vol. 7, IIe partie, Interscience, New York-Londres, 1961, p. 363.

[3] R. B. Dean, W. C. Wiser, G. E. Martin et D. W. Barnum, *Analyt. Chem.*, **24**, 1638 (1952).

[4] I. M. Kolthoff et Ph. J. Elving, « Treatise on analytical chemistry », vol. 7, IIe partie, Interscience, NewYork-Londres, 1961, p. 364.

[5] A. I. Berry et P. I. Durrant, *Analyst*, **55**, 613 (1930).

Dans ce travail on présente et on propose un nouvel indicateur d'adsorption, à savoir le violet de méthyle, colorant triphényl-méthanique, à caractère basique, avec trois groupements auxochromes.

Le violet de méthyle peut être utilisé comme indicateur acido-basique en raison du fait que par l'addition d'un acide fort à la solution qui le contient, se produit le blocage de l'un des groupes auxochromes ($-NR_2$), écarté par suite de la formation du sel respectif et de l'apparition de la couleur vert malachite. Par addition d'un excès d'acide, se produit aussi le blocage du deuxième groupe auxochrome, l'indicateur devenant jaune à cause de la formation du sel de diméthyle-fuchsone-immonium. Bien entendu que, à l'alcalinisation de la solution a lieu le passage inverse du jaune au vert, puis au bleu et finalement au violet. [6] En milieu fortement acide, respectivement sous l'action d'un grand excès d'acide, la teinte jaune de l'indicateur disparaît au bout de quelques minutes. C'est ainsi que s'explique l'emploi de cet indicateur comme indicateur de pH, ayant deux intervalles de virage, à savoir entre $pH = 0{,}13-0{,}5$ (du jaune au vert) et entre $pH = 1{,}5-3{,}2$ (du bleu au violet).[7]

La littérature ne fournit d'indications concernant l'emploi du violet de méthyle comme indicateur d'adsorption qu'en mélange avec la fluorescéine, l'éosine ou le rouge de méthyle.[8] Ces mélanges ne donnent pas des résultats satisfaisants au titrage des halogénures, puisque la fluorescéine, l'éosine, etc. sont employées en milieu neutre ou alcalin, tandis que le violet de méthyle s'emploie en milieu acide (il précipite en milieu alcalin). Toutefois, il est possible que ces mélanges d'indicateurs d'adsorption puissent être employés dans d'autres méthodes reposant sur des réactions de précipitation, tel que le dosage des phosphotungstates et des phospho-molybdotungstates, avec lesquels ils forment des laques colorées stables à la lumière.[9]

Nous avons utilisé le violet de méthyle comme indicateur d'adsorption au dosage des chlorures et des bromures avec du nitrate d'argent en milieu acide, ainsi qu'au dosage de l'argent avec des chlorures ou des bromures, également en milieu acide. L'indicateur n'a pas pu être utilisé au dosage des iodures vu que, dès le début, l'indicateur est fortement adsorbé à la surface de l'iodure d'argent et sa désorption ne se produit plus au point d'équivalence. Nous pouvons préciser que l'adsorption du violet de méthyle est moindre dans le cas du chlorure d'argent, plus intense dans celui du bromure d'argent et très forte (et c'est pourquoi inutilisable) dans le cas de l'iodure d'argent.

---

[6] C. D. Neniţescu, « Tratat elementar de chimie organică », vol. 2, IVe éd., Ed. tehnică, Bucarest, 1958, p. 579.

[7] V. I. Kuznetsov, « Khimicheskie reaktivy i preparaty », Goskhimizdat, Moscou, 1953, p. 379.

[8] C. Liteanu, « Chimie analitică cantitativă. Volumetria », IVe éd., Ed. didactică şi pedagogică, Bucarest, 1964, p. 469.

[9] « Lexiconul tehnic român », vol. 11, Ed. tehnică, Bucarest, 1962, p. 65.

Le mécanisme d'action du violet de méthyle, comme indicateur d'adsorption, pourrait être formulé comme suit : le violet de méthyle indicateur basique dissocie suivant le schéma

$$IOH \rightleftharpoons I^+ + OH^-$$

En milieu acide les ions hydroxyles sont fixés par les ions d'hydrogène de l'acide sous forme de molécules d'eau non dissociées, tel que l'équilibre de dissociation de l'indicateur est déplacé à droite.

Dans le cas du titrage des chlorures et des bromures par du nitrate d'argent en milieu acide, l'adsorption du cation de l'indicateur a lieu, dès le début, sur la surface du chlorure d'argent, ou du bromure d'argent, comme résultat de l'attraction subie par le cation de l'indicateur des ions Cl^- ou Br^- adsorbés par le précipité (dans des solutions d'halogénures AgX adsorbe les anions X^-). Dans ce cas, le virage de l'indicateur a lieu du violet au bleu (au titrage des chlorures), ou au vert (au titrage des bromures).

En revanche, au titrage de l'argent par des chlorures ou des bromures en milieu acide, en présence du violet de méthyle, le cation de l'indicateur n'est pas adsorbé dès le début, étant donné que, des solutions de nitrate d'argent, ne sont adsorbés par AgX que seuls les ions d'argent qui repoussent le cation de l'indicateur. Il s'ensuit que, le virage de l'indicateur a lieu depuis le bleu (pour les chlorures), ou le vert (pour les bromures) au violet, puisque au point d'équivalence l'adsorption du cation de l'indicateur se produit au moment où tous les ions d'argent sont précipités.

Dans le titrage des bromures par du nitrate d'argent et inversement, la teinte de l'indicateur non adsorbé est verte et non bleue comme dans le cas des chlorures, en raison du fait que le titrage des bromures se fait à un pH plus acide (que celui des chlorures), à cause de l'adsorption qui est plus forte dans ce cas.

Vu que l'indicateur contient du chlore, il consomme une très petite quantité de nitrate d'argent. Etant donné que l'on ajoute un volume constant d'indicateur, on peut faire la correction d'indicateur en déduisant du volume total de nitrate d'argent utilisé au titrage le volume consommé par l'indicateur. Inversement, au cas du dosage de l'argent on ajoute au volume de chlorure ou de bromure utilisé au titrage un volume équivalent à la teneur en chlore de l'indicateur.

Considérant que les solutions par lesquelles on titre sont exactement 10^{-1} *n* ou 10^{-2} *n*, on applique, en fonction de la quantité d'indicateur nécessaire au dosage respectif, les corrections suivantes :

1. — 8 gouttes (0,37 ml) de solution de violet de méthyle 0,1 % :
   - — 0,0093 ml $AgNO_3$ 10^{-1} *n* ;
   - — 0,093 ml $AgNO_3$ 10^{-2} *n* ;
   - + 0,0093 ml KCl 10^{-1} *n* ;
   - + 0,0093 ml KBr 10^{-1} *n* ;
   - + 0,093 ml KBr 10^{-2} *n* ;
2. — 5 gouttes (0,23 ml) de solution de violet de méthyle 0,1 % :
   - — 0,058 ml $AgNO_3$ 10^{-2} *n*.

Afin de vérifier expérimentalement la possibilité d'utiliser le violet de méthyle comme indicateur d'adsorption, on a dosé le chlorure et le bromure de potassium par du nitrate d'argent et, inversement, le nitrate d'argent par du chlorure et du bromure de potassium.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Réactifs nécessaires :

1. Solution titrée de $AgNO_3$ 10^{-1} n et 10^{-2} n;
2. Solution titrée de KCl 10^{-1} n et 10^{-2} n;
3. Solution titrée de KBr 10^{-1} n et 10^{-2} n;
4. Solution aqueuse 0,1% de violet de méthyle;
5. Solution de H_2SO_4 environ $2n$ ($d = 1{,}065$);
6. Solution de HNO_3 environ 4,5 n ($d = 1{,}15$);
7. Solution aqueuse 2% de dextrine;
8. Eau bidistillée (pour des microdosages).

a. *Dosage du chlorure de potassium par du nitrate d'argent*

Dans le dosage du chlorure de potassium le but a été d'obtenir des résultats reproductibles et de vérifier la sensibilité de la méthode.

Pour le chlorure de potassium on a effectué des macrodosages de même que des microdosages. Pour les macrodosages on mesure avec la burette des prises de solution de KCl qui contiennent entre 80 et 280 mg de KCl, on ajoute 8 gouttes de solution d'indicateur, 0,3 ml de H_2SO_4 $2n$, on complète avec de l'eau de manière qu'à la fin du titrage le volume soit de 100 ml et on titre par du $AgNO_3$ 10^{-1} n, sous agitation continue et forte jusqu'à ce que l'indicateur vire du violet au bleu.

Les résultats obtenus au macrodosage du chlorure de potassium par du nitrate d'argent sont donnés au tableau 1.

Tableau 1

Le macrodosage de l'ion de Cl^- par du $AgNO_3$ 10^{-1} n

nº	Cl^- théorique mg	Cl^- trouvé mg	différence mg	Δ %
1	39,27304	39,39387	+0,12083	+0,308
2	46,41335	46,53577	+0,12242	+0,264
3	49,98419	49,89384	−0,09035	−0,181
4	57,12477	57,38520	+0,26043	+0,456
5	60,69478	60,64266	−0,05212	−0,086
6	74,97558	74,96244	−0,01314	−0,018
7	89,25670	89,31832	+0,06162	+0,069
8	107,10810	107,49698	+0,38888	+0,363
9	128,53044	128,42224	−0,10820	−0,084
10	146,38116	146,10154	−0,27962	−0,191

On y remarque que les résultats sont satisfaisants, les erreurs étant comprises entre + 0,456 et −0,191%.

Pour les microdosages on procède de façon analogue, à la différence que les prises contiennent entre 4,5 et 10 mg de KCl, auxquels on ajoute seulement 5 gouttes d'indicateur, 0,3 ml de H_2SO_4 2*n* et 2 gouttes de HNO_3 4,5*n*, on complète avec de l'eau bidistillée à 50 ml et on titre par du $AgNO_3$ $10^{-2}n$, en agitant fortement. On ajoute l'acide nitrique pour favoriser l'agglomération des petites quantités de précipité de AgCl. La teinte de la solution vire du violet au bleu avant l'équivalence, mais on continue le titrage jusqu'à la décoloration du précipité.

Les résultats obtenus sont consignés au tableau 2.

Tableau 2

Le microdosage de l'ion dc Cl^- par du $AgNO_3 10^{-2}$ *n*

n°	Cl^- théorique mg	Cl^- trouvé mg	différence mg	Δ %
1	2,14217	2,13880	−0,00337	−0,157
2	2,85622	2,85740	+0,00118	+0,041
3	3,21324	3,21847	+0,00523	+0,162
4	3,57028	3,56539	−0,00489	−0,136
5	3,92730	3,92999	+0,00269	+0,068
6	4,28433	4,28923	+0,00490	+0,114
7	4,61048	4,62663	+0,01615	+0,350
8	4,99842	4,99434	−0,00408	−0,082

Des données du tableau on remarque que la méthode peut être utilisée avec des résultats très satisfaisants, les erreurs étant comprises entre +0,35 et −0,157%.

Cette méthode à la différence des méthodes de Fayans et Mohr a l'avantage qu'elle peut être appliquée aux microdosages.

b. *Dosage du bromure de potassium par du nitrate d'argent*

Comme dans le cas du chlorure de potassium, le bromure de potassium a été dosé en présence du violet de méthyle, qui rend possible le macrodosage aussi bien que le microdosage des bromures. Pour le macrodosage du bromure de potassium on mesure avec la burette des prises dans une solution de bromure de potassium contenant 70 à 155 mg de KBr, on y ajoute 2,5 à 5 ml de HNO_3 4,5*n*, 8 gouttes de solution d'indicateur, 2 ml de solution de dextrine 2%, on complète avec de l'eau pour que le volume au terme du titrage soit de 100 ml et on titre par du $AgNO_3$ 10^{-1} *n* sous forte agitation jusqu'au virage de l'indicateur du violet rougeâtre au vert.

Les résultats obtenus sont donnés au tableau 3.

Tableau 3

Le macrodosage de l'ion de Br^- par du $AgNO_3$ 10^{-1} *n*

n°	Br^-théorique mg	Br^- trouvé mg	différence mg	Δ %
1	47,57286	47,61918	+0,04632	+0,097
2	55,50167	55,38658	−0,11509	−0,207
3	63,43048	63,27466	−0,15582	−0,246
4	71,35929	71,40377	+0,04448	+0,062
5	79,28810	79,21252	−0,07558	−0,095
6	87,21691	87,10052	−0,11639	−0,133
7	95,14572	95,06990	−0,07582	−0,080
8	103,07453	103,20158	+0,12705	+0,123

Dans ce cas aussi la méthode est reproductible, précise, les erreurs expérimentales étant comprises entre +0,123 et −0,246%.

On peut exécuter aussi des microdosages. Dans ce cas, les preuves contiennent entre 3 et 10 mg de KBr auxquels on ajoute 2,7 ml de HNO_3 4,5*n*, 8 gouttes d'indicateur, 2 ml de dextrine, puis on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'à 50 ml et l'on titre par du $AgNO_3$ $10^{-2}n$, sous agitation violente jusqu'à ce que l'indicateur vire du violet rougeâtre au vert.

Les résultats donnés au tableau 4, révèlent que la méthode est précise, reproductible et les erreurs sont comprises entre ± 0,5%. Dans ce cas aussi la méthode est supérieure aux méthodes de Mohr et de Fayans, à l'aide desquelles on ne peut pas exécuter des microdosages.

Tableau 4

Le microdosage de l'ion de Br^- par du $AgNO_3$ 10^{-2} *n*

n°	Br^- théorique mg	Br^- trouvé mg	différence mg	Δ %
1	1,98220	1,96791	−0,01429	−0,521
2	2,37864	2,39080	+0,01216	+0,511
3	2,77508	2,74987	−0,01521	−0,548
4	3,17152	3,17668	+0,00516	+0,162
5	3,96441	3,94659	−0,01782	−0,449
6	4,75729	4,76044	+0,00315	+0,066
7	5,55017	5,53437	−0,01580	−0,285
8	6,34305	6,32821	−0,01484	−0,234

c. *Dosage du nitrate d'argent par du chlorure on du bromure alcalin*

Le violet de méthyle peut être utilisé aussi au dosage de l'argent par des halogénures alcalins. Si on utilise au titrage le chlorure de potassium, on ne peut exécuter que des macrodosages, tandis que, avec le bromure on peut effectuer aussi bien des macrodosages que des microdosages. Pour le macrodosage de l'argent par du chlorure de potassium, les conditions de travail sont les mêmes que pour le dosage du chlorure de potassium par du nitrate d'argent, et au point d'équivalence l'indicateur vire du bleu au violet.

Les résultats obtenus qui sont donnés au tableau 5, montrent que les erreurs sont comprises entre +0,144 et −0,385%.

Tableau 5

Le macrodosage de l'ion de Ag^+ par du KCl 10^{-1} *n*

n°	Ag^+ théorique mg	Ag^+ trouvé mg	différence mg	Δ %
1	53,85184	53,65219	−0,19965	−0,370
2	107,70368	107,85937	+0,15569	+0,144
3	129,24551	129,15197	−0,09354	−0,072
4	140,01437	139,68500	−0,32937	−0,373
5	150,78784	150,54875	−0,23909	−0,158
6	161,55730	161,30640	−0,25090	−0,155
7	215,40737	214,64275	−0,76462	−0,355
8	269,59200	268,84960	−0,74240	−0,276
9	323,11134	321,85653	−1,25481	−0,385
10	430,81475	429,29650	−1,51825	−0,352

Au dosage de l'argent par du bromure de potassium, nous avons exécuté des macrodosages et des microdosages. Dans le cas des macrodosages, on ajoute à la preuve 2,5−5 ml de HNO_3 4,5*n*, 8 gouttes d'indicateur, 5 ml de dextrine 2%, puis on complète avec de l'eau, de sorte que le volume soit de 100 ml, au terme du titrage, et l'on titre ensuite par du KBr 10^{-1} *n*, jusqu'à ce que l'indicateur vire du vert au violet rougeâtre.

Les résultats obtenus sont indiqués au tableau 6.

Tableau 6

Le macrodosage de l'ion de Ag^+ par du KBr 10^{-1} *n*

n°	Ag^+ théorique mg	Ag^+ trouvé mg	différence mg	Δ %
1	54,14670	53,85180	+0,29490	+0,548
2	81,01272	80,77770	+0,23502	+0,291
3	107,98515	107,70360	+0,28155	+0,261
4	118,58184	118,47396	+0,10788	+0,091
5	177,66305	177,71094	−0,04789	−0,027
6	193,71800	193,86648	−0,14848	−0,077
7	215,76630	215,40720	+0,35910	+0,129
8	247,76742	247,71828	+0,04914	+0,020
9	301,49841	301,57008	−0,07167	−0,024
10	322,79970	323,11080	−0,31110	−0,097

On peut observer que les erreurs expérimentales sont comprises entre +0,54 et −0,097%.

Pour les microdosages on mesure, avec la burette, des preuves de solution de $AgNO_3$, qui contiennent de 5,6 à 10 mg de $AgNO_3$; on y ajoute 2,7 ml de HNO_3 4,5*n*, 8 gouttes d'indicateur, 5 ml de dextrine 2%, puis on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'à 50 ml et l'on titre par du KBr $10^{-2}n$ jusqu'à ce que l'indicateur vire du vert au violet rougeâtre.

Les résultats obtenus sont donnés au tableau 7.

Tableau 7

Le microdosage de l'ion de Ag^+ par du KBr 10^{-2} *n*

n°	Ag^+ théorique mg	Ag^+ trouvé mg	différence mg	Δ %
1	3,55422	3,53634	−0,01788	−0,503
2	3,76963	3,77185	+0,00222	+0,059
3	4,30814	4,31774	+0,00960	+0,223
4	4,84666	4,85282	+0,00616	+0,127
5	5,38518	5,39879	+0,01361	+0,253
6	5,70829	5,68767	−0,02062	−0,361
7	6,03140	5,99805	−0,03335	−0,561
8	6,56992	6,56534	−0,00458	−0,070

On y observe également l'exactitude des déterminations, les erreurs expérimentales étant comprises entre +0,253 et −0,561%.

Cette méthode présente l'avantage que l'on peut doser aussi les microquantités par du bromure de potassium $10^{-2}n$, tandis que la méthode directe avec du thiocyanate $10^{-2}n$ ne saurait être utilisée à cause des erreurs importantes fournies.[10]

---

[10] Keiiti Sisido et Hirosi Yagi, *Analyt. Chem.*, **20**, 677 (1948).

CONCLUSIONS

Dans le présent travail on propose un nouvel indicateur d'adsorption, à savoir le violet de méthyle, colorant triphénylméthanique à trois groupes auxochromes qui fonctionne aussi comme indicateur d'adsorption. On travaille en milieu acide, qui favorise la dissociation de l'indicateur à caractère basique. Dans le cas du dosage des halogénures par du nitrate d'argent, l'indicateur vire du violet au bleu (pour les chlorures), ou au vert (pour les bromures).

On a exécuté des macrodosages et des microdosages des chlorures et des bromures par du nitrate d'argent et inversement. Ces déterminations révèlent que le violet de méthyle est un indicateur d'adsorption supérieur à d'autres indicateurs, qui ne se prêtent pas aux microdéterminations. Les erreurs expérimentales se trouvent dans des limites qui illustrent l'exactitude des déterminations.

Nos recherches ont porté jusqu'ici seulement sur les halogénures alcalins, mais nous nous proposons d'étendre la méthode à d'autres halogénures organiques ou inorganiques. De la sorte, la méthode sera appliquée aussi dans le domaine des produits médicamenteux.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 667 – 670 (1967)

REFRACTOMETRIC STUDY ON THE FORMATION OF DYSPROSSIUM COMPLEX HALIDES

P. SPACU and ILEANA ALBESCU

Department of Inorganic Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest,
Splaiul Independenţei, 89

Received January 23, 1967

The interaction of components in concentrated aqueous solutions, in the systems $DyX_3 - Me^IX$, $Me^I = Na, K, Cs$, $X = Cl, Br$, has been studied by means of the refractometric method. The following compounds were revealed: $Me^I[DyCl_4]$, $Me = Na, K$; $Me^I_2[DyCl_5]$, $Me = Na, Cs$; $Me^I_3[DyCl_6]$, $Me = Na$; $Me^I[DyBr_4]$, $Me = Na, K$.

The present paper is part of a series of studies regarding the interaction between the rare earth halides with alkaline halides in concentrated aqueous solutions in the following systems :

$$DyX_3—Me^IX, \qquad Me^I = Na,\ K,\ Cs \qquad X = Cl,\ Br.$$

It must be noted that the above systems have not yet been investigated in our experimental conditions by the refractometric method.

However in the speciality literature there are some data about the analogous systems in the melts salt. [1] For instance in $DyCl_3-KCl$ system, two compounds of the type KDy_3Cl_{10} and K_3DyCl_6 have been determined, for both compounds eutectic points being found which showed associations either with $DyCl_3$ or KCl.

For the $DyCl_3-NaCl$ system, two compounds, namely $NaDy_3Cl_{10}$ and Na_3DyCl_6 were found in the chlorides region rich in lanthanide. The bromides were not investigated by the thermic method.

The equipment and method are the same as those used in the previous works [2,3] on the same type of systems.

The dysprossium halides were prepared from dysprossium oxide treated with HCl *p.a.* and HBr Merck. The salts obtained have been analysed gravimetrically, the number of molecules of the crystallization water being thus determined.

---

[1] B. G. Corshunov and D. V. Drebat, *Zhur. neorg. Khim.*, **10**, 939 (1965).

[2] P. Spacu, I. Albescu and E. Dragomir, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **10**, 97 (1962); **11**, 345 (1962); **12**, 267, 277, 373 (1963).

[3] P. Spacu and I. Albescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 79 (1966).

The constants were algebraically calculated from the variation of the refraction index with the concentration for a series of 19–20 samples from each component of the system. These curves are plotted in figure 1.

The theoretical refraction index n_t was calculated according to the formula :

$$n_t = \frac{xn_1d_1 + yn_2d_2}{xd_1 + yd_2} - \frac{xyd_1d_2}{(xd_1 + yd_2)^2} \times$$

$$\times \left[B_{i_1} c_1^2 + B_{i_2} c_2^2 - (B_{i_1} + B_{i_2})\, c_1c_2\right]$$

working in equimolar solutions.

The experimental results are listed in tables 1–2.

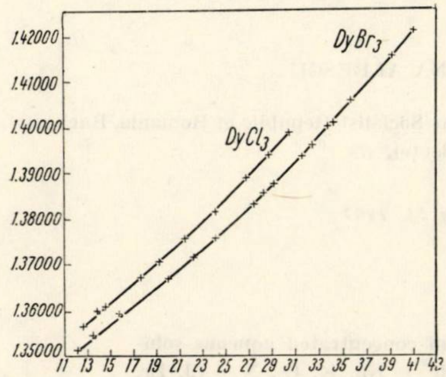


Fig. 1. — Variation curves of the refraction index with the concentration for $DyCl_3$ and $DyBr_3$ aqueous solutions.

Table 1

A. $DyCl_3 - Me^ICl$ system, Me^I = Na, K, Cs

System	Concentration %	Molarity	$n^{20°}$	$d_{20°}$	$B_i \cdot 10^{-5}$
$DyCl_3$	26.90	1	1.38847	1.31857	1.4459
NaCl	5.877	1.005	1.34297	1.04044	0.1774
$DyCl_3$	26.90	1	1.38847	1.31857	1.4459
KCl	7.657	1.027	1.34338	1.04818	0.254
$DyCl_3$	27.90	1.03	1.39085	1.32851	1.4459
CsCl	17.003	1.009	1.34751	1.14539	0.530

Table 2

B. $DyBr_3 - Me^IBr$ system, Me^I = Na, K

System	Concentration %	Molarity	$n^{20°}$	$d_{20°}$	$B_i \cdot 10^{-5}$
$DyBr_3$	40.434	1.005	1.41811	1.55704	1.84621
NaBr	13.640	0.982	1.34735	1.08119	0.7445
$DyBr_3$	40.434	1.005	1.41811	1.55704	1.84621
KBr	12.018	1.009	1.34770	1.09150	0.603

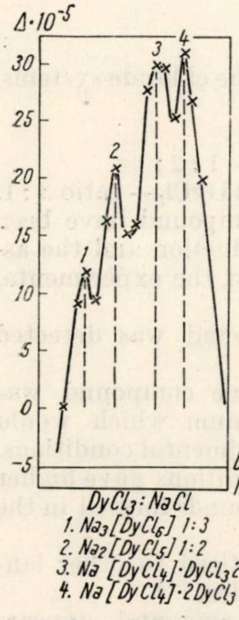


Fig. 2. — Curve of the equimolar system $DyCl_3 + NaCl$.

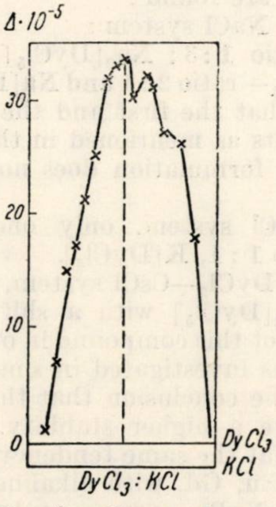


Fig. 3. — Curve of the equimolar system $DyCl_3 + KCl$.

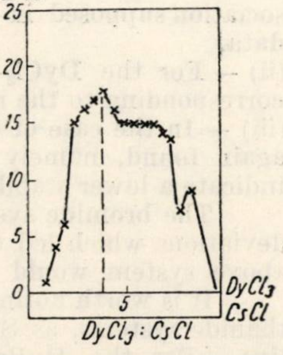
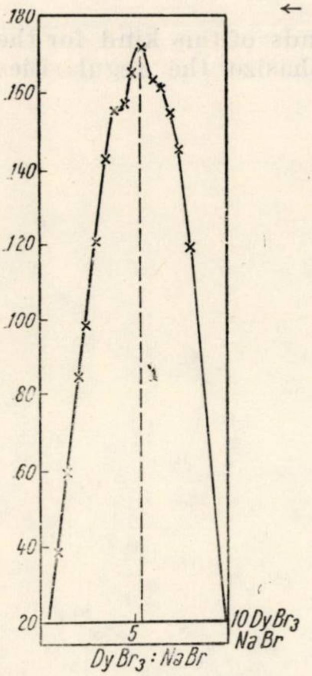


Fig. 4. — Curve of the equimolar system $DyCl_3 + CsCl$.



← Fig. 5. — Curve of the equimolar system $DyBr_3 + NaBr$.

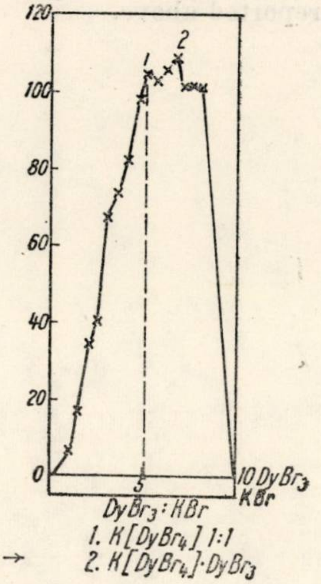


Fig. 6. — Curve of the equimolar system $DyBr_3 + KBr$. →

DISCUSSION

As may be seen from the curves, figures 2—6, for the chloride systems, the following compounds are found :

— For the $DyCl_3$ — NaCl system :

(i) — $Na_3[DyCl_6]$ — ratio 1 :3 ; $Na_2[DyCl_5]$ — ratio 1 : 2 ;
$Na[DyCl_4]. DyCl_3$— ratio 2 :1 and $Na[DyCl_4]. 2\,DyCl_3$— ratio 3 :1.
It must be pointed out that the first and the last compound have been also found in the melt salts as mentioned in the introduction and the association supposed in our formulation does not contest the experimental data.

(ii) — For the $DyCl_3$—KCl system, only one compound was detected corresponding to the ratio 1 : 1, $K[DyCl_4]$.

(iii) — In the case of the $DyCl_3$—CsCl system, only one compound was again found, namely $Cs_2[DyCl_5]$ with a shift maximum which would indicate a lower stability of this compound in our experimental conditions.

The bromide systems investigated in similar conditions gave higher deviations which led to the conclusion that the compounds formed in the above system would have a higher stability.

It is worth noting that the same tendency was noticed to other lanthanide systems, as Sm, Eu, Gd, with alkaline bromides. [3-5]

(iv) — For the $DyBr_3$ — NaBr system, only one compound appears corresponding to the ratio 1 : 1, $Na[DyBr_4]$, with a somewhat shifted maximum.

(v) — For the $DyBr_3$—KBr system, the compound $K[DyBr_4]$ occurs clearly to the ratio 1:1.

Despite the difficulties to reveal compounds of this kind for the rare earth systems, it is interesting to emphasize the regularities reported above.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 671 – 675 (1967)

COMPOSÉS NOUVEAUX DU LUTÉTIUM ET DU TERBIUM AVEC DES ACIDES ORGANIQUES

P. SPACU et SILVIA PLOŞTINARU

Section de Chimie des Lanthanides, Centre de Chimie Inorganique de l'Académie, Bucarest,
Splaiul Independenţei, 89

Reçu le 8 février 1967

On a synthétisé quelques nouveaux composés du lutétium et du terbium avec différents acides organiques : acides monobasiques dérivés de l'acide benzoïque (l'acide chloro- et bromomandélique) et acides dibasiques (l'acide mucique et l'acide adipique). Les composés synthétisés ont été étudiés du point de vue chimique et — vu leurs propriétés — utilisés pour établir de nouvelles méthodes de dosage et de séparation.

En continuant les recherches sur une série de nouveaux composés des terres rares avec des acides organiques, [1-6] on a synthétisé et étudié, du point de vue chimique et du point de vue de la solubilité, quelques nouveaux composés du lutétium et du terbium. De même que les autres éléments du groupe des terres rares, le lutétium et le terbium forment avec une série d'acides organiques (*p*-aminobenzoïque, *p*-aminosalicylique, phénylanthranilique, chloromandélique, bromomandélique, mucique et adipique) au pH = 5–6, des composés pratiquement insolubles dans l'eau.

On a utilisé pour les synthèses surtout les acides qui, dans les recherches antérieures, ont prouvé des possibilités d'application à la séparation et au dosage, tels que : les acides chloromandélique, bromomandélique, mucique et adipique.

---

[1] P. Spacu, E. Antonescu, M. Mavrodin et S. Şerban, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 96 (1963).

[2] P. Spacu, E. Antonescu, M. Mavrodin et S. Şerban, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **3–4**, 386 (1963).

[3] P. Spacu, S. Ploştinaru et E. Antonescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 406 (1964).

[4] P. Spacu, E. Antonescu et S. Ploştinaru, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 508 (1965).

[5] P. Spacu et M. Mavrodin, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 974 (1965).

[6] P. Spacu et E. Antonescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 698 (1966).

A. COMPOSÉS AVEC DES ACIDES MONOBASIQUES

Chloromandélate de lutétium et de terbium

On a effectué la synthèse en traitant un sel soluble de lutétium et de terbium avec une solution aqueuse d'acide chloromandélique, portée au pH = 5,5–6, avec de l'ammoniaque aqueux. On obtient tout de suite un précipité de chloromandélate de lutétium (respectivement de terbium), blanc, gélatineux, pratiquement insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques.

Les données de l'analyse chimique, effectuée sur les composés séchés dans l'air, sont les suivantes :

Chloromandélate de lutétium

Calculé : Lu = 22,28 ; C = 36,71 ; H = 2,15 %
Trouvé : Lu = 22,25 ; C = 36,45 ; H = 3,01 %.

La formule établie par l'analyse est :

$$\mathrm{Lu[C_6H_4ClCH(OH)COO]_3 \cdot 3H_2O.}$$

Chloromandélate de terbium

Calculé : Tb = 21,40 ; C = 38,79 ; H = 2,45 %
Trouvé : Tb = 21,16 ; C = 38,80 ; H = 3,80 %.

La formule établie par l'analyse est :

$$\mathrm{Tb[C_6H_4ClCH(OH)COO]_3 \cdot 2^1/_2H_2O.}$$

Bromomandélate de lutétium

On a réalisé la synthèse de façon analogue à celle du chloromandélate. Le bromomandélate de lutétium est un précipité blanc, pratiquement insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques.

Les données de l'analyse chimique, effectuée sur les composés séchés dans l'air sont les suivantes :

Calculé : Lu = 19,81 ; C = 32,69 ; H = 2,26 %,
Trouvé : Lu = 19,68 ; C = 32,56 ; H = 2,44 %.

La formule établie par l'analyse est :

$$\mathrm{Lu[C_6H_4BrCH(OH)COO]_3 \cdot 1H_2O.}$$

B. COMPOSÉS AVEC DES ACIDES DIBASIQUES

Les composés du lutétium et du terbium avec l'acide mucique

On a réalisé la synthèse par la précipitation du lutétium et du terbium avec une solution aqueuse d'acide mucique (pH = 5–6).

On obtient tout de suite des précipités volumineux, blancs, pratiquement insolubles dans l'eau et dans les solvants organiques.

Les résultats de l'analyse chimique effectuée sur les composés séchés dans l'air sont les suivants :

sel du lutétium avec l'acide mucique

Calculé : Lu = 31,29 ; C = 19,32 ; H = 3,57 %
Trouvé : Lu = 31,28 ; C = 19,10 ; H = 4,14 %.

La formule établie par l'analyse est :

$Lu_2(C_6H_8O_8)_3 . 8H_2O$

sel du terbium avec l'acide mucique

Calculé : Tb = 28,30 ; C = 19,21 ; H = 3,98 %

Trouvé : Tb = 28,06 ; C = 19,08 ; H = 4,17 %

La formule établie par l'analyse est :

$Tb_2(C_6H_8O_8)_3 . 10H_2O$.

Les composés du lutétium et du terbium avec l'acide adipique

On les prépare de façon analogue en traitant la solution de lutétium et de terbium avec la solution d'acide adipique portée au pH = 5,5–6 avec du NH_4OH. En agitant fortement, pendant quelques minutes, on obtient des précipités blancs cristallins, pratiquement insolubles dans l'eau et dans les solvants organiques.

L'analyse chimique, effectuée pour le composé du lutétium, n'a pas permis d'établir la formule de ce composé, vu que dans la synthèse on obtient un mélange et non pas un composé unitaire.

L'analyse chimique effectuée sur le composé du terbium :

Calculé : Tb = 38,25 ; C = 25,99 ; H = 3,97 %

Trouvé : Tb = 38,15 ; C = 25,85 ; H = 4,48 %.

La formule établie par l'analyse est :

$Tb_2(C_6H_8O_4)_3 . 4^1/_2H_2O$.

LE DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DU LUTÉTIUM ET DU TERBIUM

Les caractéristiques analytiques importantes des composés du lutétium et du terbium avec les acides chloromandélique, bromomandélique et mucique sont : la possibilité d'une précipitation quantitative et l'insolubilité dans l'eau. Ces propriétés nous ont permis d'établir certaines méthodes de dosage quantitatif en utilisant comme réactif de précipitation les acides chloromandélique et mucique.

MÉTHODE DE TRAVAIL

On traite à froid les solutions contenant les ions de lutétium (ou de terbium) avec la solution saturée du réactif (l'acide chloromandélique ou mucique), portée au pH = 5,5 avec du NH_4OH. Pour obtenir une précipitation quantitative des terres rares on a besoin d'un excès de réactif. On filtre le précipité obtenu, on le lave avec de l'eau contenant le réactif de précipitation, on le calcine et on le pèse sous forme d'oxyde.

Les tableaux 1, 2 et 3 présentent les résultats obtenus.

Tableau 1

Dosage gravimétrique du lutétium avec l'acide chloromandélique

nº	Lu_2O_3 soumis à l'analyse g	Lu_2O_3 pesé g	Différence g
1	0,02536	0,02540	+0,00004
2	0,03043	0,03040	+0,00003
3	0,03809	0,03806	−0,00003
4	0,05072	0,05070	−0,00002
5	0,02536	0,02535	−0,00001

Tableau 2

Dosage gravimétrique du lutétium avec l'acide mucique

nº	Lu_2O_3 soumis à l'analyse g	Lu_2O_3 pesé g	Différence g
1	0,02536	0,02530	−0,00006
2	0,02536	0,02545	+0,00009
3	0,03804	0,03805	+0,00001
4	0,04438	0,04435	−0,00003
5	0,05072	0,05065	−0,00007

Obs. La solution de $LuCl_3$ soumise à l'analyse a la concentration = 0,02536 g Lu_2O_3/cm^3.

Tableau 3

Dosage gravimétrique du terbium avec l'acide chloromandélique

nº	Tb_2O_3 soumis à l'analyse g	Tb_2O_3 pesé g	Différence g
1	0,02676	0,02675	−0,00001
2	0,05355	0,05355	—
3	0,04014	0,04010	−0,00004
4	0,02676	0,02685	+0,00009
5	0,05355	0,05350	−0,00005

Obs. La solution de $TbCl_3$ soumise à l'analyse a la concentration = 0,02676 g Tb_2O_3 g/cm³.

LA SÉPARATION DU LUTÉTIUM ET DU TERBIUM DES AUTRES TERRES RARES

Dans l'intention de séparer les terres rares entre elles, on a appliqué la méthode utilisée dans les autres travaux : la séparation par précipitation en milieu complexant, en utilisant comme agent de précipitation l'acide chloromandélique et comme milieu complexant les amino-acides.

A cette fin on a étudié le comportement du chloromandélate de lutétium et de terbium à l'égard du glycocolle.

Tel que nous l'avons montré dans les travaux antérieurs, les chloromandélates des terres rares se comportent d'une façon différente à l'égard des différents amino-acides, ce qui nous a permis de séparer les terres rares en deux groupes :

a. les éléments du groupe céritique dont les chloromandélates sont solubles dans certains amino-acides ;

b. les éléments du groupe yttrique dont les chloromandélates restent insolubles dans les amino-acides.

Le principe général de la méthode de séparation est le suivant : on précipite le mélange de lutétium et de samarium et le mélange de terbium et de lanthane sous forme de chloromandélates ; on traite ensuite le mélange des chloromandélates, en agitant, avec une solution aqueuse, bouillante de glycocolle, en excès. Les chloromandélates de samarium et de lanthane passent en solution sous forme de complexes avec l'amino-acide, le chloromandélate de lutétium et de terbium restant sous forme de précipités.

La quantité de lutétium et de terbium séparée a été déterminée en calcinant le chloromandélate à l'état d'oxyde.

Les résultats obtenus dans la séparation du lutétium d'avec le samarium et du terbium d'avec le lanthane sont donnés aux tableaux 4 et 5.

Tableau 4

Séparation du lutétium d'avec le samarium

Le mélange initial de $LuCl_3$ et de $SmCl_3$ ml	Lu_2O_3 dans le mélange initial mg	Lu_2O_3 *trouvé* après la séparation mg	Différence
1 $LuCl_3$ + 0,5 $SmCl_3$	25,36	25,72	+0,36
2 $LuCl_3$ + 0,75 $SmCl_3$	50,72	50,57	−0,15
1,2 $LuCl_3$ + 0,5 $SmCl_3$	30,43	30,53	+0,10
1,5 $LuCl_3$ + 0,75 $SmCl_3$	38,05	38,27	+0,22

Tableau 5

Séparation du terbium d'avec le lanthane

Le mélange initial de $TbCl_3$ et de $LaCl_3$ ml	Tb_2O_3 dans le mélange initial mg	Tb_2O_3 *trouvé* après la séparation mg	Différence
1 $TbCl_3$ + 0,5 $LaCl_3$	26,77	27,05	+0,28
1,2 $TbCl_3$ + 0,5 $LaCl_3$	32,12	32,23	+0,11
1,5 $TbCl_3$ + 0,75 $LaCl_3$	40,15	40,22	+0,07
2 $TbCl_3$ + 0,75 $LaCl_3$	53,15	53,74	+0,19

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 671 – 675 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, 12 677 – 689 (1967)

POLYMERS WITH REACTIVE GROUPS. IV

POTENTIOMETRIC TITRATION OF METHACRYLIC ACID N-VINYL-PYRROLIDONE COPOLYMERS AND OF THEIR POTASSIUM SALTS

I. SCONDAC, ADELHEID ROMAN and M. DIMA

Institute of Macromolecular Chemistry "P. Poni", Jassy, Aleea Grigore Ghica Vodă, 41 A

Received September 17, 1966

A study on the potentiometric titration of ionogenic copolymers of methacrylic acid and N-vinyl-2-pyrrolidone (MA-VP) type and of their potassium salts has been made. The ionogenic polymers of this type behave on potentiometric titration like polymethacrylic acid. The pK_a and n constants of Henderson Hasselbach's equation as well as Spencer's pK^* constant have been determined. The differences between the potassium salts and the free acid titration for some ionogenic polymers of the MA-VP type have been shown.

In a former paper[1] on the potentiometric titration of acrylic acid N-vinyl-2-pyrrolidone (AA-VP) copolymers it has been shown that these ionogenic polymers behave analogously to polyacrylic acids (PAA).[2–5]

In the present paper we propose to find out if the titration of the copolymers methacrylic acid N-vinyl-2-pyrrolidone (MA-VP) takes place like that of polymethacrylic acids (PMA).[2,5,6]

The system of chosen copolymers (MA-VP) is very well suited to establish if, and in what proportion, conformational helix-coil transitions characteristic of the polymethacrylic acids[5,6] appear.

The present study has confirmed that the copolymers MA-VP behave at potentiometric titration in a similar way to PMA. Anyhow Mandel and Stadthouder[7] have shown recently that the copolymers methacrylic acid – alkyl methacrylate behave also similarly to PMA.

---

[1] M. Dima, I. Scondac and A. Roman, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 965-973 (1966).

[2] H. P. Gregor and M. Frederick, *J. Polymer Sci.*, **23**, 451 (1957).

[3] W. Kern, *Z. Phys. Chem.*, **181**, 249 (1938).

[4] J. V. Mc Maren, J. D. Watts and A. Gilbert, *J. Polymer Sci.*, Preprint P 230 Symp. Prague 1965.

[5] T. Nekrasova, E. V. Anufrieva, A. M. Elyashevici and O. B. Ptitsyn, *Vysokomol. Soedineniya*, **5**, 913 (1965).

[6] I. C. Leyte and M. Mandel, *J. Polymer Sci.*, A_z, 1879 (1964).

[7] M. Mandel and M. G. Stadhouder, *Makromol. Chem.*, **80**, 141 (1964).

Table 1

pK_a, n and pK^* constants of the methacrylic acid N-vinyl-2-pyrrolidone copolymers (potassium salt)

Copolymer type	Methacrylic acid X % mol	j^*	j	KCl M/1	Helix conformation			Coil conformation			$\frac{pK_{a,H}}{pK_{a,C}}$	$\frac{n_H}{n_C}$
					$pK_{a,H}$	n_H	pK^*_H	$pK_{a,C}$	n_C	pK^*_C		
MA-VP-34	34	0.34	2.94	0.00	6.11	1.72	3.55	6.26	1.72	3.64	0.976	
				0.01	6.08	1.82	3.34	5.97	1.65	3.62	1.02	1.11
				0.10	5.87	1.61	3.65	5.78	1.54	3.75	1.01	1.04
				0.50	5.69	1.58	3.60	5.56	1.52	3.65	1.02	1.04
MA-VP-47	47	0.47	2.13	0.00	6.36	1.55	4.10	6.53	2.00	3.26	0.973	0.775
				0.01	6.15	1.38	4.45	6.30	1.87	3.37	0.976	0.738
				0.10	5.97	1.37	4.36	6.00	1.58	3.80	0.995	0.868
				0.50	5.69	1.17	4.87	5.79	1.58	3.66	0.982	0.740
MA-VP-74	74	0.74	1.35	0.00	6.42	1.36	4.82	6.66	2.12	3.14	0.963	0.642
				0.10	5.88	1.09	5.40	6.05	1.74	3.47	0.971	0.626
				0.50	5.61	1.03	5.45	5.77	1.53	3.77	0.972	0.674
MA-VP-90	90	0.90	1.11	0.00	6.45	1.40	4.60	6.56	2.12	3.09	0.98	0.66
				0.01	6.39	1.38	4.63	6.39	1.94	3.30	1.00	0.71
				0.10	6.13	1.33	4.61	6.14	1.60	3.84	0.99	0.83
				0.50	5.86	1.28	4.58	5.80	1.52	3.82	1.01	0.84
PMA	100	1.00	1.00	0.00	7.55	2.50	3.02	6.79	2.34	2.90	1.11	1.07
				0.01	6.83	1.94	3.52	6.56	2.04	3.22	1.04	0.95
				0.10	6.22	1.63	3.82	6.03	1.80	3.35	1.03	0.90
				0.50	5.91	1.71	3.45	5.66	1.54	3.68	1.04	1.11

$$j = \frac{100}{X} = \frac{1}{j^*}$$

Table 2

pK_a, n and pK^* constants of the methacrylic acid N-vinyl-2-pyrrolidone copolymers (free acid form)

Copolymer type	Methacrylic acid X % mol	j^*	j	KCl M/1	Helix conformation			Coil conformation			$\frac{pK_{a,H}}{pK_{a,C}}$	$\frac{n_H}{n_C}$
					$pK_{a,H}$	n_H	pK^*_H	$pK_{a,C}$	n_C	pK^*_C		
MA-VP-34	34	0.34	2.94	0.00	6.38?	1.93?	3.31?	6.38	1.93	3.31	1.00	1.00
				0.50	5.65?	1.65?	3.42?	5.65	1.65	3.42	1.00	1.00
MA-VP-90	90	0.90	1.11	0.00	8.25	2.42	3.31	7.14	2.22	3.21	1.15	1.09
				0.50	5.93	1.60	3.71	5.70	1.64	3.47	1.04	0.975
PMA	100	1.00	1.00	0.00	8.81	2.98	2.96	7.16	2.00	3.58	1.23	1.49
				0.50	5.87	1.66	3.52	5.70	1.58	3.61	1.03	1.05

$$j = \frac{100}{X} = \frac{1}{j^*}$$

For the coordinates $pH - \log [1 - \alpha/\alpha]$ (fig. 6–1) the helix conformation is not sure; for this reason the same values as for the constants $pK_{a,C}$, n_C and pK^*_C have been assigned to the $pK_{a,H}$, n_H and pK^*_H constants.

RESULTS AND DISCUSSIONS

In the case of copolymers MA-VP synthetized by us *), it has been observed that the solubility and stability of the aqueous solution of this type of ionogenic polymers for the $\alpha = 0$ degree of neutralization, in the presence or absence of neutral added salts (KCl), depends on the number of methacrylic acid ionogen carboxylic units (X % mol). For this reason, we have carried out the potentiometric titration for all the MA-VP copolymers in the form of potassium salts ($\alpha > 1$). For the copolymers having an X lower than 47 % and higher than 74 % the titration has also been achieved in the acid form ($\alpha = 0$) (stable solutions).

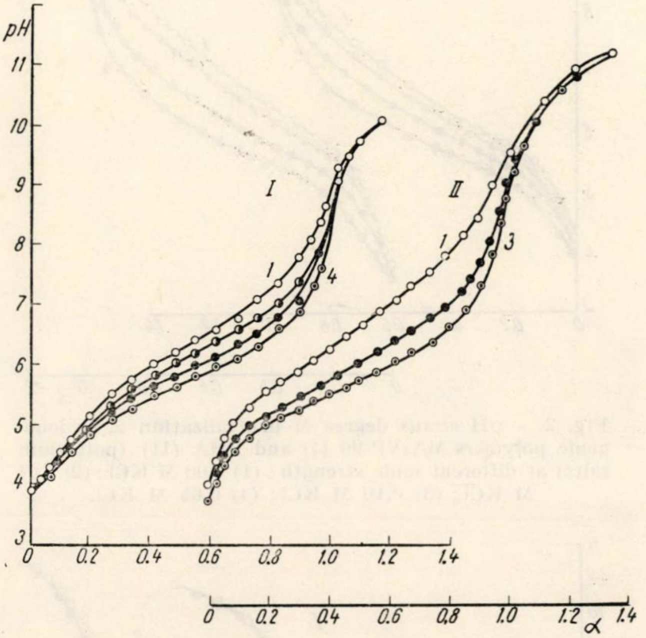


Fig. 1. – pH *versus* degree of neutralization α, for ionogenic polymers MA-VP-34 (I) and MA-VP-74 (potassium salts) at different ionic strength : (1) 0.00 M KCl ; (2) 0.01 M KCl ; (3) 0.10 M KCl ; (4) 0.50 M KCl.

1. The potentiometric titration curves of copolymers MA-VP and of polymethacrylic acid (PMA) in the form of potassium salt, as in the form of free acids, with different contents of methacrylic acid units (X % mol) (tables 1, 2) and at ionic strength equal to 0.00 ; 0.01 ; 0.10 and 0.50 M KCl, are given in figures 1–3.

---

*) The copolymerization of the monomers methacrylic acid (MA) and N-vinyl-2-pyrrolidone (VP) has been directed according to the method of copolymerization of the acrylic acid (A) with the same comonomer, as described by Uelzmann. [8]

[8] H. Uelzmann, *J. Polymer Sci.*, **33**, 377 (1958).

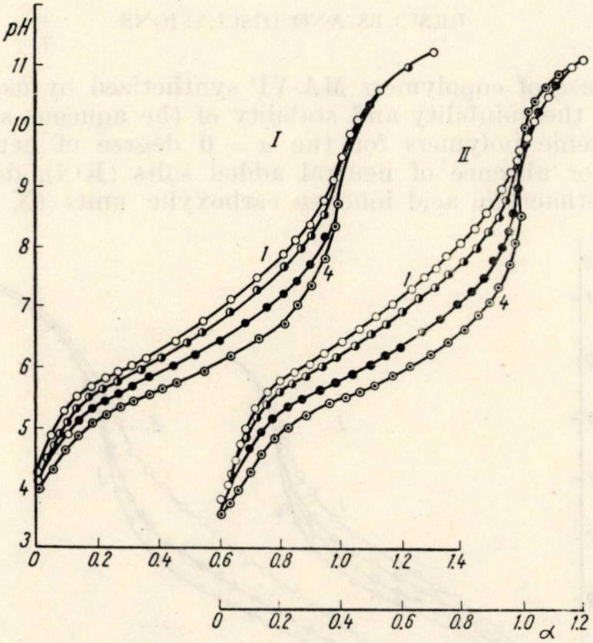


Fig. 2. – pH *versus* degree of neutralization α, for ionogenic polymers MA-VP-90 (I) and PMA (II) (potassium salts) at different ionic strength : (1) 0.00 M KCl ; (2) 0.01 M KCl ; (3) 0.10 M KCl ; (4) 0.05 M KCl.

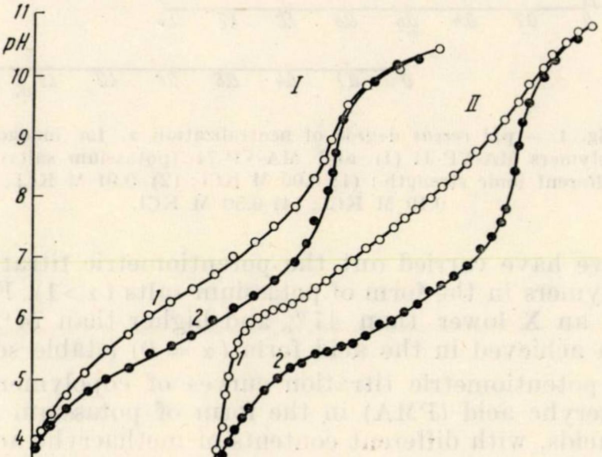


Fig. 3. – pH *versus* degree of neutralization, for ionogenic polymers MA-VP-34 (I) and MA-VP-90 (II) (free acids) at different ionic strength : (1) 0.00 M KCl ; (2) 0.50 M KCl.

Generally the titration curves of copolymers MA-VP potassium salt, respectively MA-VP free acids, are similar to those of the potassium salt, respectively of the polymethacrylic acid. (Figure 1, 2 comparatively to 3).

2. The potentiometric titration curves of the ionogenic polymers MA-VP and PMA in the form of potassium salts or free acid, transported

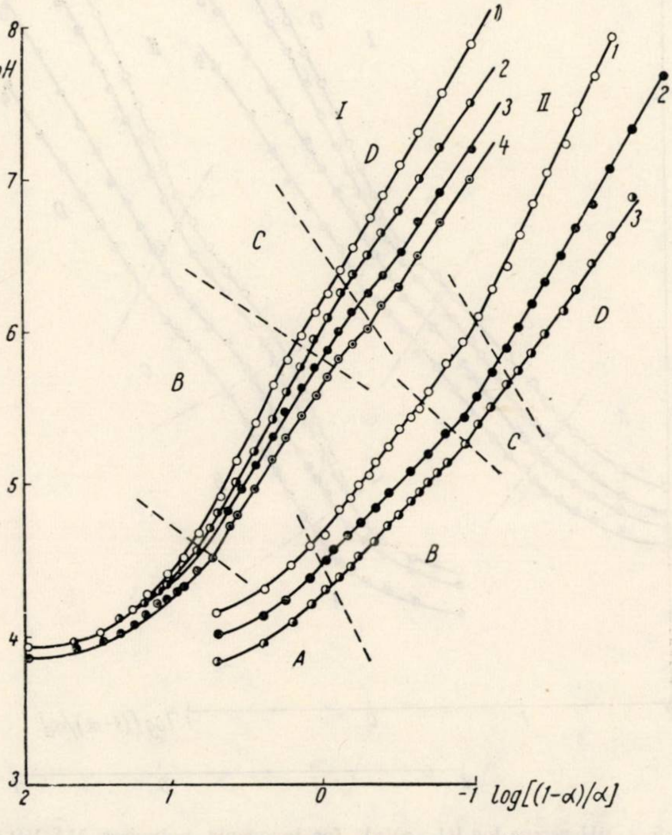


Fig. 4. — pH *versus* $\log[(1-\alpha)/\alpha]$, for ionogenic polymers MA-VP-34 (I) and MA-VP-74 (II) (potassium salts) at different ionic strength : (1) 0.00 M KCl ; (2) 0.01 M KCl ; (3) 0.10 M KCl ; (4) 0.50 M KCl.

in pH—$\log[(1-\alpha)/\alpha]$ coordinates, in accordance with Henderson Hasselbach's equation modified by Katchalsky and Spitnik,[9] are given in figures 4—6.

$$\mathrm{pH} = \mathrm{pK}_a - n \log[(1-\alpha)/\alpha] \quad (1)$$

---

[9] A. Katchalsky and P. Spitnik, *J. Polymer Sci.*, **2**, 432 (1947).

From the analysis of these curves we must note :

a) for each ionogenic polymer — be it in the form of salt or free acid —, two types of Henderson Hasselbach's*) equation exist : one for the conformational helix field (B) and the second for coil (D)**).

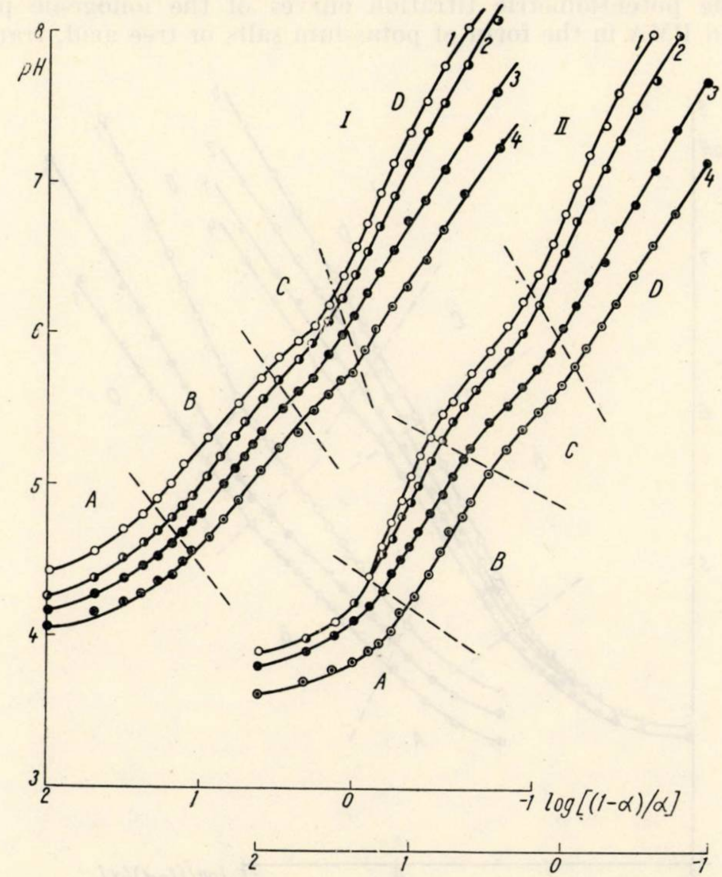


Fig. 5. — pH *versus* log $[(1-\alpha)/\alpha]$, for ionogenic polymers MA-VP-90 (I) and PMA (II) (potassium salts) at different ionic strength : (1) 0.00 M KCl ; (2) 0.01 M KCl ; (3) 0.10 M KCl ; (4) 0.50 M KCl.

In the conformational helix-coil (C) transition field, as well as for the field $\alpha = 0-0.1$ and $\alpha = 0.8-1.0$, Henderson Hasselbach's equation cannot be applied.

*) In the case of polyacrylic acid (PAA),[2-5] as well as of copolymers AA-VP,[1] the titration curves can be rendered by a single Henderson Hasselbach's equation. We find nevertheless in literature[10] the case in which the PAA titration is given by two Henderson Hasselbach's equations (helix-coil conformations).

**) For the helix, respectively coil conformation, it has been agreed that the constants pK_a and n should be noted by $pK_{a,H}$ and n_H, respectively $pK_{a,C}$ and n_C. Evidently that $pK_a =$ $=$ pH at $\alpha = 0.5$.

[10] A. R. Mathieson and J. V. Mc Laren, *J. Polymer Sci.*, **3**, A 2555 (1965).

b) for the copolymers MA-VP and PMA under the form of potassium salt, the zones A, B, C, D and especially the helix-coil transition zone (C) are slightly more difficult to be limited if we compare them with the same polymers in their acid form (figure 4, 5 compared to 6).

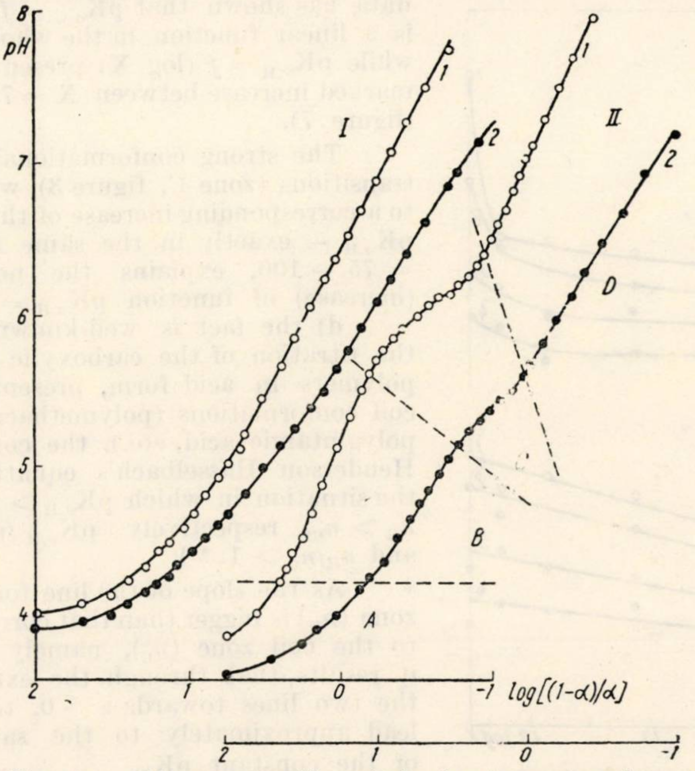


Fig. 6. — pH *versus* log $[(1-\alpha)/\alpha]$, for ionogenic polymers MA-VP-34 (I) and MA-VP-90 (II), (free acids), at different ionic strength : (1) 0.00 M KCl ; (2) 0.01 M KCl ; (3) 0.10 M KCl ; (4) 0.50 M KCl.

For a smaller content of methacrylic acid units (X, % mol), the limiting of zones A, B, C, D is more difficult and uncertain, while the helix-coil conformational zone (C) becomes narrower and narrower. On the other hand in these cases, the potentiometric titration curves of the polysalts have a tendency towards the possibility to be described by a single Henderson Hasselbach's equation, namely pK_a,$H = pK_a$ and respectively $n_H = n_C = n$, when X tends towards 0.

It was to be expected that the ionogenic polymers in the acid form should present, in their coordinates pH — log $[(1-\alpha)/\alpha]$ a better delimitation of the four zones A, B, C, D but, unfortunately, their aqueous solutions at $\alpha = 0$ are not stable enough even for the time necessary for a titration*).

---

*) During the preparation process of the aqueous solutions, starting from $\alpha \geqslant 1$ to $\alpha = 0$, by static or dynamic ionic exchange with strongly acid cationits (Ionenaustauscher I), the copolymers MA-VP are precipitated with X enclosed between 47 to 74 % methacrylic acid mol.

c) representation of the titration curve in the coordinate pH$-$log $[(1-\alpha)/\alpha]$, has permitted to calculate the constants pK_a and n of Henderson Hasselbach's equation, the values of which are given in tables 1 and 2. For the studied ionogenic polymers, the analysis of these data has shown that $pK_{a,C} = f$ (log X) *) is a linear function in the whole X field, while $pK_{a,H} = f$ (log X) presents a very marked increase between $X = 75$ and 100 (figure 7).

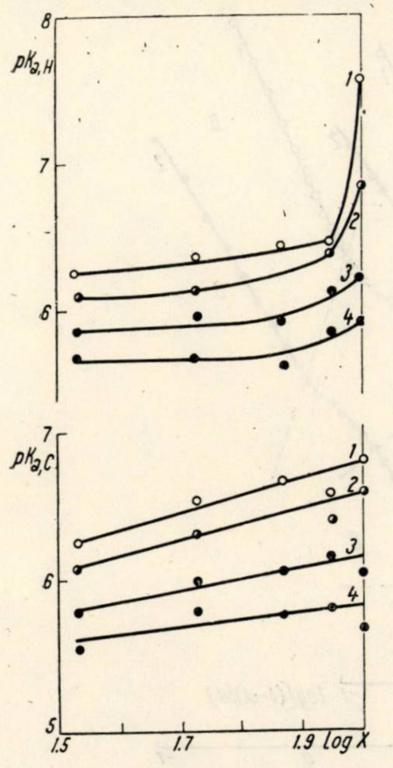


Fig. 7. — $pK_{a,H}$ and $pK_{a,C}$ *versus* log X.

The strong conformational helix-coil transitions (zone C, figure 3), which leads to a corresponding increase of the constant $pK_{a,H}$ — exactly in the same field $X = 75 - 100$, explains the nonlinearity (increase) of function $pK_{a,H} = f$(log X).

d) the fact is well-known that at the titration of the carboxylic ionogenic polymers in acid form, presenting helix-coil conformations (polymethacrylic acid, polyglutamic acid, etc.), the constants of Henderson Hasselbach's equation are in the situation in which $pK_{a,H} > pK_{a,C}$ and $n_H > n_C$, respectively $pK_{a,H}/pK_{a,C} > 1$ and $n_H/n_C > 1$. **)

As the slope of the line for the helix zone (n_H) is bigger than that corresponding to the coil zone (n_C), namely $n_H > n_C$, it results that through the extension of the two lines towards $\alpha \to 0$, they must lead approximately to the same value of the constant pK_0.

Our experimental data for ionogenic polymers in their acid form, are in accordance with the point of view adopted above (table 2).

3. If one compares the titration curves of an ionogenic carboxylic polymer in acid form (MA-VP respectively PMA) to those corresponding to those salts (potassium salts), one notices that for a low ionic strength, the curves are very different, while a high ionic strength ($\mu \geqslant 0.5$), the curves are nearly identical (figures 8, 9).

These differences can be explained, in our opinion, by the fact that in the first case (polyacid plus KOH), during the titration process polysalts + H_2O are formed, while in the second case (polysalt + HCl) polyacid plus KCl results. The potassium chloride formed in the titration processes does practically influence the titration so that it does not take place any more at an ionic strength constant or equal to the initial ionic strength, but at a higher ionic strength, and this so much the more the temperature gets nearer to the neutralisation degree of α ($\alpha \rightarrow 0$).*)

---

*) Analogous to function $pK_a = f$ (log X) of the potentiometric titration of copolymers acrylic acid N-vinyl-2-pyrrolidone. [1]

**) Obviously with the carboxylic ionogenic polymers having no helix-coil conformation, $pK_{a,H} = pK_{a,C} = pK_a$ and $n_H = n_C = n$, respectively $pK_{a,H}/pK_{a,C} = 1$ and $n_H/n_C = 1$.

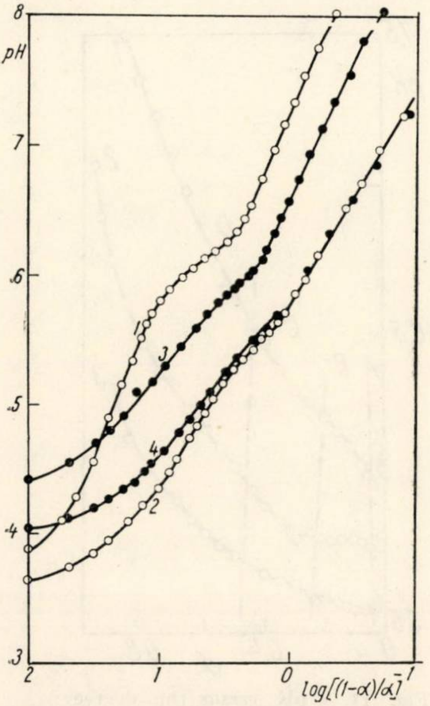


Fig. 8. — Comparison between titration curves of ionogenic polymer MA-VP-90 in the form of potassium salt (-●-●-●-) and free acid (-o-o-o-), at different ionic strength : (1 and 3) 0.00 M KCl ; (2 and 4) 0.50 M KCl.

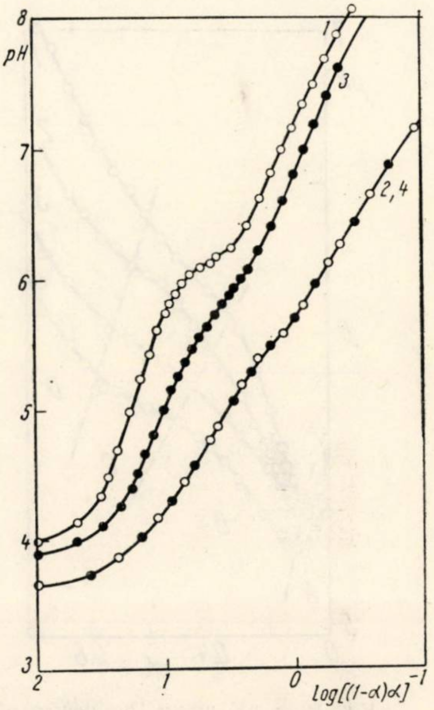


Fig. 9. — Comparison between titration curves of ionogenic polymer PMA in the form of potassium salt (-o-o-o-) and free acid (-●-●-●-), at different ionic strength : (1 and 3) 0.00 M KCl ; (2 and 4) 0.50 M KCl.

This effect is more markedly observed for very low initial ionic strengths ; for sufficiently high ionic strengths, the influence of the KCl formed at the titration is nearly negligible, and for this reason the curves, in this case, overlap (figures 8, 9). **)

---

*) For the titration of polysalts one starts from $\alpha \geqslant 1$ and reaches $\alpha = 0$, while for polyacids it proceeds otherwise.

**) The quantitative aspect of this problem will be dealt with by us in a further paper. We give here only the calculation formula of the real ionic strength, μ_r, *versus* the initial ionic strength, μ_0, and the supplementary titration ionic strength, μ_t, appearing in the titration process of these types of ionogenic polymers.

$$\mu_r = \mu_0 + \mu_t$$

where

$$\mu_t = 10.C_p\,\alpha_\theta\cdot\zeta$$

in which :

The effect of the ionic strength μ_t refracts on pK_a, but especially on n, which it diminishes, the more so as μ_t increases.

The first part of the polysalts titration curve, from $\alpha \geqslant 1$ to $\alpha = 0.5$ (the field in which the coil zone is enclosed), is not so much modified, as the effect of u_t on n_C is relatively small, so that one can write n_C polysalt $\leqq n_C$ polyacid. This is confirmed by the fact that the n_C polysalt slope is slightly smaller or approximately equal to the n_C polyacid slope (figures 8, 9, tables 1, 2).

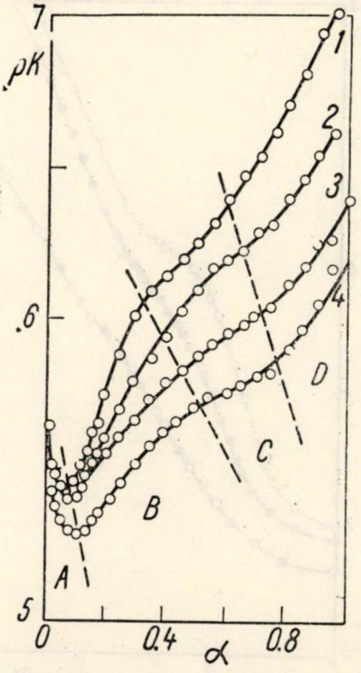


Fig. 10. — pK *versus* the degree of neutralization α, for the ionogenic polymer MA-VP-34 (potassium salt) at different ionic strength: (1) 0.00 M KCl; (2) 0.01 M KCl; (3) 0.10 M KCl; (4) 0.50 M KCl.

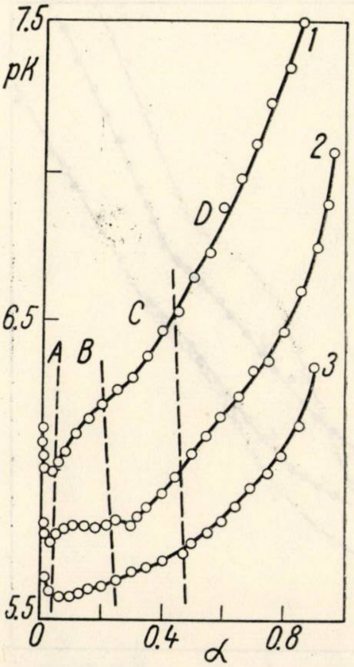


Fig. 11. — pK *versus* the degree of neutralization α, for the ionogenic polymer MA-VP-74 (potassium salt), at different ionic strength: (1) 0.00 M KCl; (2) 0.10 M KCl; (3) 0.50 M KCl.

The second part of the polysalts titration curve, from $\alpha = 0.5$ to $\alpha = 0$ (the field in which the coil zone is enclosed) is much more modified, as the effect of μ_t on n_H is large enough. In this case, n_H polysalts $\ll n_H$ polyacid (figures 8, 9, tables 1, 2).

C_p — the polymers concentration, g/100 ml

$\alpha_\theta = \alpha_s - \alpha_i$

α_s — the neutralization degree from which the titration of the polysalt has started

α_i — the degree of neutralization reached with the titration of the polysalt

ξ — the structural factor of the ionogenic polymers,

$$\xi = X / (X.M_X + Y.M_Y)$$

where:

X — % methacrylic acid mol

Y — % N-vinyl-2-pyrrolidone mol

M_X, M_Y — molecular weight of the two types of mers.

In the case of polysalt titration, for sufficiently high ionic strength the effect of μ_t of Henderson Hasselbach's constants becomes negligible. In this case the following relationships are obtained :
$pK_{a,H}$ polysalt $\cong$ $pK_{a,H}$ polyacid, $pK_{a,C}$ polysalt $\cong$ $pK_{a,C}$ polyacid and respectively n_H polysalt $\cong$ n_H polyacid, n_C polysalt $\cong$ n_C polyacid which explains the overlapping of the titration curve of the polysalts with those of the corresponding polyacids (figures 8, 9, tables 1, 2).

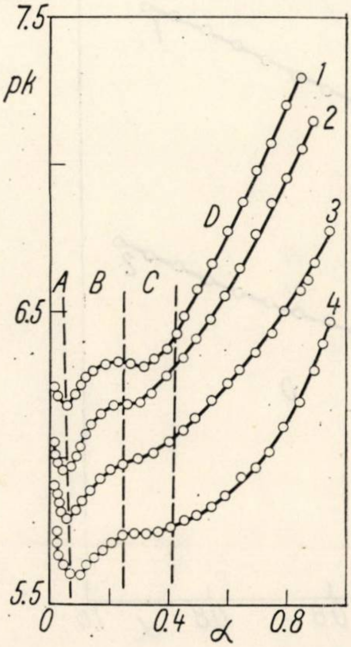


Fig. 12. — pK *versus* the degree of neutralization α, for the ionogenic polymer MA-VP-90 (potassium salt) at different ionic strength : (1) 0.00 M KCl ; (2) 0.01 M KCl ; (3) 0.10 M KCl ; (4) 0.50 M KCl.

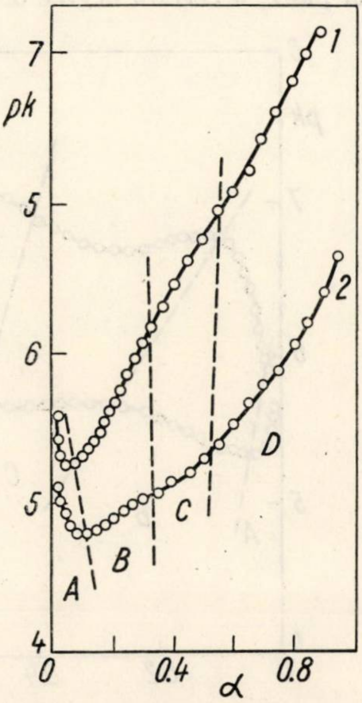


Fig. 13. — pK *versus* the neutralization degree α, for the ionogenic polymer MA-VP-34 (free acid), at different ionic strength : (1) 0.00 M KCl ; (2) 0.50 M KCl.

As in the case of polysalts $n_H < n_C$, it follows that through the extension of both lines towards $\alpha \rightarrow 0$, one does not reach the same constant pK_0 (figures 4, 5, 8). Nevertheless in the case of potassium methacrylate, ($j = 1$), for a minimum ionic strength ($\mu = 0.00$ M KCl), the two lines with the slopes n_H and n_C meet as $n_H > n_C$ (figure 9, table 1), leading approximately to the same constant pK_0.*)

---

*) For the potassium polymethacrylate, and for the case of the minimal ionic strength ($\mu = 0.00$ M KCl), the decrease of the slope n_H by the ionic titration strength μ_t, is no longer sufficient to obtain $n_H < n_C$; for medium and high ionic strength, the effect of μ_t is sufficient to obtain $n_H > n_C$ (table 1).

4. As regards Spencer's[11] pK* constant, $pK^{*} = pK_{a}/n$, this has been calculated by us for each ionogenic polymer and given in tables 1, 2. We note that though theoretically it should have led to a single value pK*, notwithstanding the ionic strength at which the titration has taken place, a certain degree of dispersion of the data has been obtained. Nevertheless the results are concludent. Obviously also in this case when there are two different pK_a constants namely $pK_{a.H}$ and $pK_{a.C}$ it ensues that there will be two Spencer constants pK_{H}^{*} and pK_{C}^{*} (tables 1, 2).

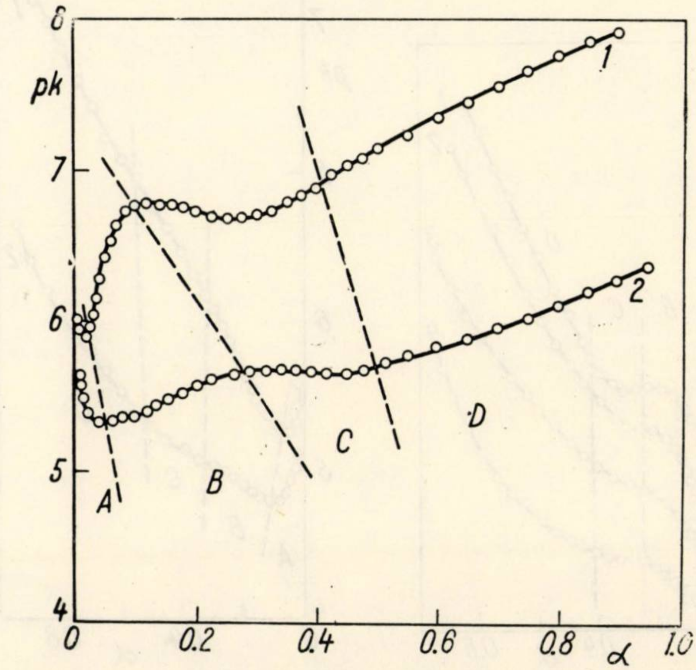


Fig. 14. — pK *versus* the neutralization degree α, for the ionogenic polymer MA-VP-90 (free acid), at different ionic strength: (1) 0.00 M KCl; (2) 0.50 M KCl.

5. The graphic representations of the potentiometric titration curve of the studied ionogenic polymer are given in figures 10–14 in coordinate pK–α. In this system of coordinates the zones A, B, C, D, characteristic for ionogenic polymers possessing a helix-coil conformation, are stressed.

Obviously from the study of potentiometric titration of the copolymers MA-VP a more quantitative study of the helix-coil conformational stages of these types of ionogenic polymers will be necessary. One fact established is that the analogy of behaviour with polymethacrylic acid has been proved and what is more the theory of potentiometric titration of weak acids can be well enough applied in the case of these types of ionogenic polymers.

---

[11] H. G. Spencer, *J. Polymer Sci.*, **56**, S 25 (1962).

EXPERIMENTAL

Aqueous solutions of 0.1% strength of copolymers methacrylic acid-N-vinyl-2-pyrrolidone or of polymethacrylic acids, as well as their potassium salts, have been potentiometrically titrated with KOHn/50, respectively HCln/50 in the presence or absence of neutral salts (KCl). The titration has been made with the titrator TTT-1 Radiometer (Denmark).

CONCLUSIONS

1. The ionogenic polymers of the MA-VP type behave at potentiometric titration in a similar way to that of polymethacrylic acid.

2. The $pK_{a,c}$ constants of the potassium polysalts are much smaller than the $pK_{a,c}$ of the corresponding polyacids, at low ionic strength, while they are approximately equal at high ionic strength.

3. It has been shown that μ_t produces greater chains in the second part of the titration curve (from $\alpha = 0.5$ to $\alpha = 0$) of the ionogenic polymers in salt form.

4. The zones A, B, C, D are much more apparent at the acid than at the salt form for the same ionogenic polymers.

In *Polymers with reactive groups. II* (page 1235, Revue Roumaine de Chimie, **11** (1966), relationships (11) and (16) are respectively :

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{\mathrm{d}\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)}{\mathrm{d}\alpha} \cdot \mathrm{d}\alpha \cong F = f(\eta) = f_1(\bar{n}) \qquad (11)$$

and

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{\mathrm{d}\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)}{\mathrm{d}\alpha} \cdot \mathrm{d}\alpha \cong F = f(h) = f_1(z) \qquad (16)$$

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 677 – 689 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, 12, 691–696 (1967)

RECHERCHES DANS LE DOMAINE DES COMPOSÉS D'INSERTION

COMPOSÉS D'INSERTION DE LA THIOURÉE AVEC DES HÉTÉROCYCLES PHÉNOXATHIINIQUES

GABRIELA NICOLAU, O. MAIOR et DOINA CILIEVICI

Chaire de Chimie Organique, Université de Bucarest, Splaiul Independenţei, 89

Reçu le 12 novembre 1966

Le but du présent travail a été d'obtenir des composés d'insertion de la thiourée avec des dérivés hétérocycliques de la classe de la phénoxathiine. On a étudié l'influence des radicaux greffés sur le noyau hétérocyclique, sur la possibilité de formation des composés d'insertion avec la thiourée. On a constaté que l'apparition des groupements alcoyliques sur le noyau phénoxathiinique, favorise la formation des composés d'insertion, tandis que les produits d'oxydation de la phénoxathiine (le sulfoxyde et la sulfone) et ses dérivés, défavorisent la formation de ces composés. On a mis au point une méthode de séparation des dérivés phénoxathiiniques, qui forment spontanément des composés d'insertion avec la thiourée, de leurs mélanges avec des substances qui ne forment pas des composés de ce type.

La thiourée forme des composés d'insertion du même type que ceux formés par l'urée.[1–6] Si la thiourée se trouve en solution en présence d'une substance avec laquelle elle peut former, du point de vue stérique, des composés d'insertion, elle cristallisera, renfermant cette substance dans son réseau cristallin. Ce phénomène s'explique par le fait que les cristaux hexagonaux du composé d'insertion sont plus compacts que les cristaux tétragonaux de la thiourée pure.

Les cavités où se trouve le deuxième composant ont la forme de canaux, avec le diamètre intérieur de 6,4 – 7,4 Å. Une molécule peut former des composés d'insertion avec la thiourée dans le cas où son diamètre transversal est moindre que celui de la thiourée, mais assez grand pour permettre sa liaison par des forces van der Waals avec les molé-

---

[1] W. SCHLENK JR., *Liebigs Ann. Chem.*, **565**, 204 (1949) ; **573**, 150 (1951).
[2] E. TERRES, *Brennstoff-Chem.*, **38**, 330 (1957).
[3] V. M. BATHNAGAR, *J. Sci. Ind. Res., India*, **22**, 44 (1963).
[4] D. F. R. GIBSON et C. A. MC DOWELL, *Nature*, **183**, 1183 (1959).
[5] B. SCHRADER, FR. NERDEL et G. KRESZE, *Z. analyt. Chem.*, **170**, 43 (1959).
[6] MASAO NISHIKAWA et HIROYUKI MIMA, *Chem. Pharm. Bull.* (*Tokyo*), **10** (12), 1199 (1962).

cules environnantes, de la thiourée. Ainsi s'explique le fait que les hydrocarbures linéaires (diamètre transversal = 4,1 Å) ne forment pas des composés d'insertion avec la thiourée, tandis que les composés ayant une structure ramifiée ou cyclique peuvent former des composés de ce type.

Après la mise au point des conditions dans lesquelles se forment les composés d'insertion de la thiourée, ainsi que leur structure cristalline, les recherches se sont orientées suivant plusieurs directions : l'élucidation de la structure spatiale chez une série de composés pouvant former des composés d'insertion avec la thiourée (par ex. l'analyse conformationnelle de quelques dérivés du cyclohexane [7]) ; l'étude des réactions chimiques qui peuvent avoir lieu dans les canaux de la thiourée (la polymérisation stéréospécifique des monomères [8–9]) ; la séparation des substances d'un mélange par formation des composés d'insertion.[10–12]

Dans le présent travail on a obtenu des composés nouveaux d'insertion de la thiourée – composés avec des hétérocycles de la classe de la phénoxathiine. On a étudié l'influence des groupements greffés sur

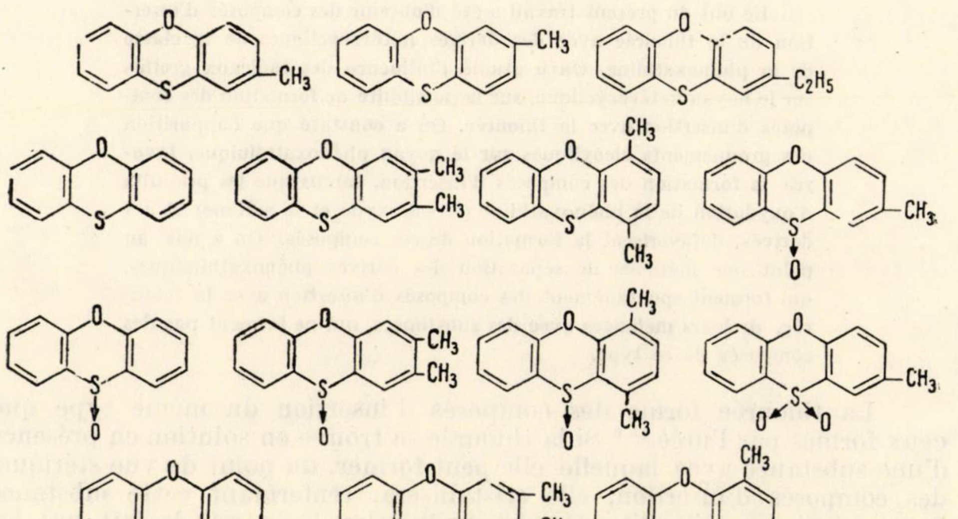


Fig. 1. – Dérivés phénoxathiiniques utilisés pour obtenir des composés d'insertion.

le noyau phénoxathiinique et l'influence des produits d'oxydation de ce noyau, sur la formation des composés d'insertion avec la thiourée. On a eu en même temps en vue, la séparation à l'aide de la thiourée, des dérivés phénoxathiiniques, de leurs mélanges avec des autres substances qui ne forment pas spontanément des composés d'insertion avec la thiourée.

---

[7] Masao Nishikawa, *Chem. and Ind.*, 256 (1963).

[8] O. L. Glavati et L. S. Polak, *Neftekhimia*, **2**, 318 (1962).

[9] J. Brown et. D. M. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 567 (1960).

[10] I. I. Namazov et G. G. Achimov, *Aterb. Neft. Khotz*, **41** (6), 34 (1962).

[11] D. P. Montgomery, *J. Chem. and Eng. Data*, **8** (3), 832 (1963).

[12] Fr. Bailey JR., U. S. Pat. 3, 085, 081/1960. *Chem. Abstr.*, **59**, 4116 (1963).

On a essayé d'obtenir des composés d'insertion de la thiourée avec les composés suivants (fig. 1).

En étudiant les conditions nécessaires pour obtenir les composés d'insertion, ainsi que la pureté des composés obtenus, nous avons divisé les composés phénoxathiiniques en quatre catégories :

1. des composés qui forment spontanément des composés d'insertion très purs avec la thiourée : les dérivés mono-alcoylés de la phénoxathiine ;
2. des dérivés qui exigent des conditions plus rigoureuses et mènent à des composés d'insertion non purifiés avec des traces de thiourée : la phénoxathiine, ses dérivés diméthylés et le monométhylephénoxathiine-sulfoxyde ;
3. des dérivés qui forment très difficilement des composés d'insertion avec la thiourée, et cristallisent sous forme d'un mélange de cristaux des deux composants, à côté d'une petite quantité de cristaux du composé d'insertion : le phénoxathiine — sulfoxyde, ses dérivés diméthylés et le monométhyle-phénoxathiine-sulfone ;
4. des dérivés avec lesquels nous n'avons pas obtenu des composés d'insertion avec la thiourée : la phénoxathiine-sulfone et ses dérivés diméthylés.

Les composés d'insertion ont été obtenus par cristallisation des solutions d'alcool méthylique saturées avec les deux composants, dans diverses conditions de température, et temps de cristallisation.

L'identification des composés d'insertion obtenus a été effectuée par les voies habituelles utilisées dans cette classe. On a étudié au microscope la forme des cristaux. Les cristaux des composés d'insertion ont la forme de prismes hexagonaux (fig. 2 a et b) et diffèrent évidemment des cristaux de la thiourée pure (fig. 3).

On a observé le comportement des cristaux en présence de l'eau : les cristaux du composé d'insertion se décomposent : la thiourée se dissout lentement en mettant en liberté le composant inclus insoluble dans l'eau. La phénoxathiine, son sulfoxyde et leurs dérivés donnent des réactions de couleur (bleu ou violet) avec l'acide sulfurique concentré, tandis que la thiourée reste incolore. Nous avons utilisé aussi cette réaction pour identifier au microscope les composés d'insertion obtenus. Ainsi, sous l'action d'une goutte d'acide sulfurique conc., les cristaux du composé d'insertion restent un temps incolores, la coloration devenant ensuite de plus en plus intense, pendant que le composant inclus est mis en liberté.

On a déterminé au microscope de Bœtius les températures de dissociation des composés d'insertion (constante qui dépend de la nature du composant inclus), ainsi que les températures de fusion de ces composés, qui doivent être identiques avec la température de la thiourée pure (180°).

Après la dissociation des composés d'insertion à l'aide de l'eau et l'isolement du composant inclus, on a déterminé par voie gravimétrique

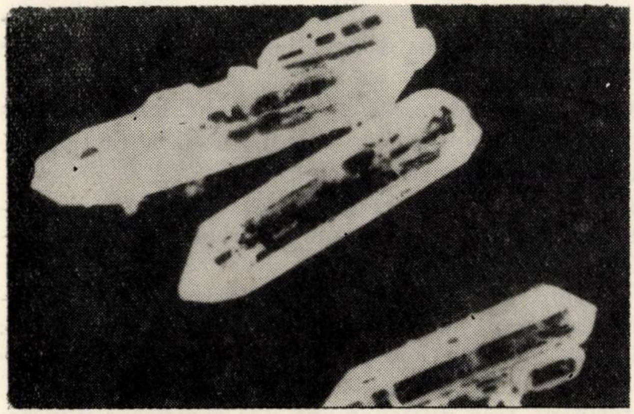


Fig. 2a. — Cristaux du composé d'insertion : thiourée — 2 méthyle-phénoxatiine.

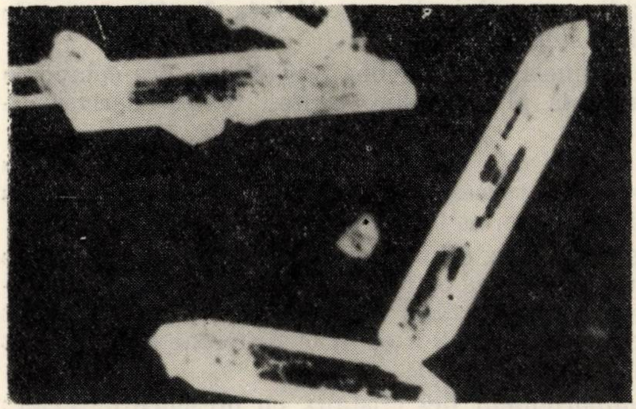


Fig. 2b. — Cristaux du composé d'insertion : thiourée — 2 éthyle-phénoxatiine.

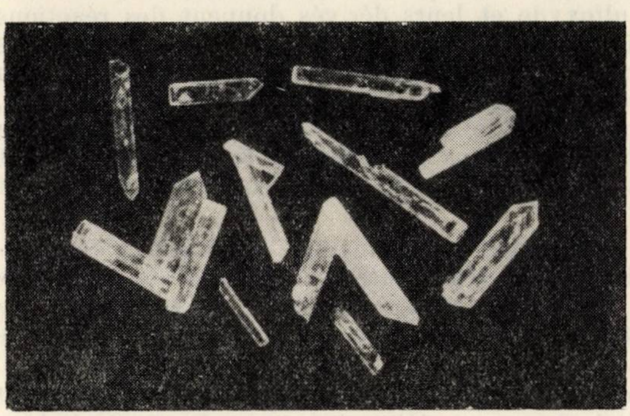


Fig. 3. — Cristaux de thiourée tétragonale.

le rapport en poids thiourée/composant inclus. Les resultats de ces déterminations sont donnés sur la fig. 4.

On a effectué les spectres en infra-rouge de la thiourée pure, tétragonale et des composés d'insertion obtenus. On sait que les spectres I.R. des composés d'insertion sont pratiquement identiques, indifféremment de la nature du composant inclus, mais diffèrent du spectre de la thiourée pure. Les déplacements des bandes d'absorption reflètent les changements apparus dans les liaisons des atomes dans la thiourée, lors du passage du système tétragonal de cristallisation, en système hexagonal. Nishikawa et collab.[6] ont étudié ces déplacements dans quelques composés d'insertion de la thiourée, déplacements semblables à ceux obtenus par nous pour les composés d'insertion étudiés. Les déplacements caractéristiques sont donnés sur la figure 5.

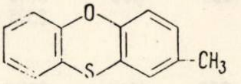
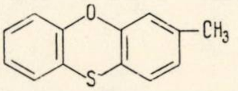
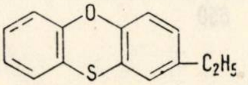
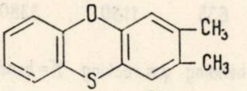
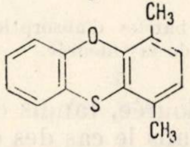
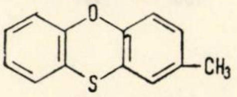
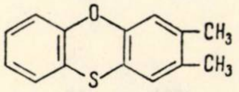
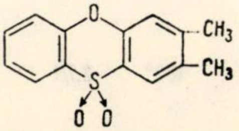
	T. fusion comp. inclus	T. dissociation	T. fusion comp. insertion	thiourée/ϕ(g)
	37°'	131°	180°	3/1
	82°	134°	180°	3,1/1
	(t.f.) 190°/2mm	136°	180°	3/1
	123°	160-163°'	180°	2,7/1
	35°	120-124°	180°	3,28/1

Fig. 4. — Constantes caractéristiques pour quelques composés d'insertion étudiés.

Ces données expérimentales ont permis de tirer la conclusion que l'oxydation du noyau phénoxathiinique en sulfoxyde et sulfone, inhibe sa capacité de former des composés d'insertion avec la thiourée. En même temps, on observe que les dérivés mono-alcoylés forment plus aisément des composés d'insertion que les dérivés dialcoylés ou le hétérocycle nonsubstitué. Le comportement différent des dérivés phénoxathiiniques envers la thiourée peut être expliqué si on considère les facteurs stériques qui dirigent la formation des composés d'insertion. En effet, la transformation de la phénoxathiine par oxydation, en sulfoxyde ou sulfone, est accompagnée d'un agrandissement évident du diamètre transversal de la molécule (la différence est visible aussi sur le modèle stérique des molécules).

L'alcoylation de la phénoxathiine et de ses produits d'oxydation favorise la formation des liaisons van der Waals avec les molécules de thiourée ainsi que la formation des composés d'insertion. Ce phénomène a été observé pour d'autres substances, tel que le benzène qui ne forme pas des composés d'insertion avec la thiourée, tandis que ses dérivés alcoylés forment aisément ces composés. Dans le cas des dérivés dialcoylés (et particulièrement dans le cas des dérivés dialcoylés dans les positions 1,4), l'agrandissement du diamètre transversal de la molécule peut empêcher la capacité de formation des composés d'insertion avec la thiourée.

	δ C-N	π NCS	ν NH	ρ NH
Thiourée tétragonale	490	635	1180	3275
Thiourée hexagonale avec:				3375
	477	650	1210	3290
	475	635 650	1210	3290
	490	635	1180	3380

ν = stretching δ = bending ρ = rocking π = bending

Fig. 5. — Déplacements caractéristiques des bandes d'absorption en infrarouge des composés d'insertion de la thiourée.

Les résultats obtenus nous ont permis de séparer en état de grande pureté les dérivés mono-alcoylés de la phénoxathiine, de leur mélange avec d'autres dérivés phénoxathiiniques qui ne forment pas spontanément des composés d'insertion avec la thiourée. La séparation a été pratiquement quantitative.

Cette méthode de séparation et purification des dérivés phénoxathiiniques (composés qui possèdent une action fungicyde) peut présenter un intérêt dans leur synthèse, qui mène d'habitude à des produits de réaction difficilement séparables.

Revue de Roumaine de Chimie, **12**, 697 – 700 (1967)

SYNTHETICAL PHENOTHIAZINE GLYCOSIDES. I

O-GLUCOSIDES OF 3-HYDROXY-1,7,9-TRICHLORO-PHENOTHIAZINE AND N-GLUCOSIDES OF PHENOTHIAZINE

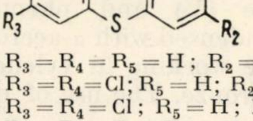
C. BODEA, V. FĂRCĂŞAN and TEODORA PANEA

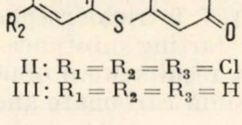
Institute of Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Cluj, str. Donath, 65

Received November 23, 1966

On treating 3-hydroxy-1,7,9-trichlorophenothiazine with α-aceto-bromo-glucose or with β-glucoso-pentaacetate the corresponding O-glucoside was obtained, which could be easily deacetylated. The attempt to deacetylate the N-glucoside obtained by treating phenothiazine with α-aceto-bromo-glucose failed.

Investigations carried out in our laboratory [1] have shown that the halogeno-phenothiazines, with the halogen atoms in positions 3 and 7, may be easily converted into 3H-phenothiazine-3-ones and then, by reduction, in the corresponding 3-hydroxy-derivatives. Unlike the extremely unstable 3-hydroxy-phenothiazine (I), the 3-hydroxy-halogeno-phenothiazines, bearing the hydroxy group and halogen on the same nucleus have a much higher stability, increasing with the number of halogen atoms; this results from the considerably higher redox-potential of the 1,7,9-trichloro-3H-phenothiazine-3-one (II), as compared to that of the 3H-phenothiazine-3-one (III), ($E_0 = +0.77$ V, $+0.58$ V, respectively). [2]





I: $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = H$; $R_2 = OH$

IV: $R_1 = R_3 = R_4 = Cl$; $R_5 = H$; $R_2 = OCOCH_3$

V: $R_1 = R_3 = R_4 = Cl$; $R_5 = H$; $R_2 = OH$

VI: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = H$

VII: $R_1 = R_3 = R_4 = Cl$; $R_5 = H$; $R_2 = A$

VIII: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; $R_5 = A$

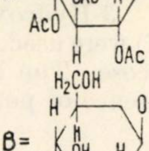
IX: $R_1 = R_2 = R_3$; $R_4 = H$; $R_5 = B$

X: $R_1 = R_3 = R_4 = Cl$; $R_5 = H$; $R_2 = B$

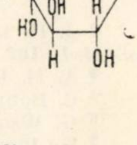
II: $R_1 = R_2 = R_3 = Cl$

III: $R_1 = R_2 = R_3 = H$

A =



B =



---

[1] C. Bodea and M. Răileanu, *Liebigs Ann. Chem.*, **614**, 171 (1958).

[2] C. Bodea, M. Răileanu and I. Silberg, *Anal. Şti. Univ. "Al. I. Cuza", Iaşi Secţ. I*, **6**, 1023 (1960).

The stability of the 3-hydroxy-halogeno-phenothiazines allows their use for the preparation of some O-derivatives, very difficult to obtain from the unstable 3-hydroxy-phenothiazine (I). The 3-hydroxy-halogeno-phenothiazines thus offer promising possibilities to obtain some O-glycosides of the phenothiazine series.

The preparation of O-glycosides with phenothiazine aglycon may present an interest from several points of view:

Noteworthy is the interest presented by the O-glycosides in the metabolic process of phenothiazine derivatives widely applied therapeutically e.g. chlorpromazine, promazine a.s.o. The O-glucuronides of these drugs have been identified among the metabolites but their structure has not yet been conclusively established.[3, 4] The synthesis of the glycosides of the phenothiazine series would provide significant contributions also along this line.

Furthermore derivatives of the polyhalogeno-phenothiazines with a certain water solubility might be expected facilitating the studies upon their biological activity.

Ultimately, taking into account the specific character of the O-glycosidic linkage the behaviour of these substances would render clearer the way of formation of 1,7,9-trichloro-3H-phenothiazine-3-one (II) from the corresponding acetoxy derivative (IV).[5] In this way new contributions to the 3H-phenothiazine-3-ones chemistry would be provided.

Relatively recent data[6] show that some glycosides with a hydroxylated N-compound as aglycon may turn by transglycosilation from O-glycosides into N-glycosides. A similar change may also occur in the case of phenothiazine O-glycosides with unsubstituted 1 and 9 positions that we intend to prepare. To this end the study of the preparation and of the behaviour of the 10-phenothiazinyl-glucoside (IX) appeared necessary. The synthesis of a substance like IX is of interest also from another point of view. The fact is well known that the considerable antihelminthic activity of the phenothiazine disappears or decreases to a great extent by substitution of H from the position 10.[7] In the case of the formyl derivative this activity is still maintained, [8] attributed to the facility in removing this group. We therefore consider that the glucydic component, would favour the transport of the phenothiazine, set free by the organism, without any difficulty by means of splitting off the glucoside.

The aim of this work is to present our first attempts in the synthesis of glycosides with phenothiazinic aglycon.

3-Hydroxy-1, 7, 9-trichloro-phenothiazine (V) and phenothiazine (VI) were used, as starting substances, being condensed with α-aceto-bromo-glucose. The best results were obtained while working in xylene, in the presence of potassium carbonate and copper bronze. The use of quinoline

---

[3] J. H. Lin, L. W. Reynolds, L. M. Rondish and E. J. van Loon, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **102**, 602 (1959).

[4] A. H. Beckett, S. H. Curry and A. G. Bolt, *J. Pharm. Pharmacol.*, **16**, 500 (1964).

[5] C. Bodea and V. Fărcăşan, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **11**, 121 (1960).

[6] G. Wagner and H. Pischel, *Arch. Pharm.*, **295**, 373 (1962).

[7] E. Jucker, "Fortschritte der Arzneimittelforschung", vol. 3, Birkhäuser Verlag, Basel, Stuttgart, 1961, p. 84.

[8] *Ibidem*, p. 101.

and of silver oxide recommended in glycosides synthesis[9, 10] was not successful. The Helferich's general method[11] could be applied only in the case of 3-hydroxy-1, 7, 9-trichloro-phenothiazine (V).

In the above mentioned conditions the acetylated glucosides (VII and VIII) were obtained. The analytical data as well as the thin-layer chromatography show that the 3-(1, 7, 9-trichloro-phenothiazinyl)-β-D-2, 3, 4, 6-tetra-O-acetyl-glucopyranoside (VII) could not be thoroughly separated from V by recrystallization.

The hydrolysis of VII in the conditions given if the experimental part led to the deacetylated product X. In the case of VIII, the hydrolysis did not run smoothly; an amorphous mass was isolated in which no phenothiazine could be identified. However in the solution containing the hydrolysis products was very weakly acidified, the phenothiazine appeared.

Unexpectedly, the 3-(1, 7, 9,-trichloro-phenothiazinyl)-β-D-glucopyranoside (X), presented a very reduced water solubility, determined undoubtedly by the strong hydrophobical character of the polyhalogeno-phenothiazinic part of the molecule.

We consider these first results in the field of synthetical phenothiazinic glycosides as being encouraging.

EXPERIMENTAL

3-*Hydroxy-1, 7, 9-trichloro-phenothiazine* (*V*)

A boiling solution of 1 g 1, 7, 9-trichloro-3H-phenothiazine-3-one (II) in 50 ml acetone and 5 ml glacial acetic acid was stepwise treated with zinc dust, until decoloration occurred. The boiling was continued for 1 1/2 hours, and then the acetone removed by distillation. From the cooled acetic solution the pure substance was obtained (68%), m.p. 201°, identical with that of V prepared in slightly differing conditions.[1]

3-(1, 7, 9-Trichloro-phenothiazinyl)-β-D-2, 3, 4, 6-tetra-O-acetyl-glucopyranoside (*VII*)

a) 0.5 g V, 0.5 g α-aceto-bromo-glucose, 0.5 g anhydrous potassium carbonate and a small quantity of copper bronze, intimately ground, were suspended in 10 ml xylene and boiled for 3 hours. The hot solution was filtered and the xylene was evaporated to dryness (at room temperature). The residue was twice washed with light petroleum or acetone. The crude product was recrystallized from isoamyl alcohol and finally from dioxane. The pure substance, thin needles melts at 180°.

Anal. *Found*: C, 47.26; H, 3.04; N, 2.21; *Calcd.*: $C_{26}H_{24}Cl_3NO_{10}S$
C, 48.12; H, 3.73; N, 2.16%.

b) 1 g V, 1 g β-glucose penta-acetate and some crystals of *p*-toluene-sulphonic acid were boiled for 15 minutes in 5 ml chloro-benzene. After cooling light petroleum was added, and the precipitated resinous substance was macerated several times with fresh portions from the same solvent, until a homogeneous powder was obtained. Repeated recrystallizations

---

[9] E. Fischer and L. v. Mechel, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **49**, 2814 (1916).
[10] Z. Jerzmanowska and K. Markiewicz, *Roczniki Chemie*, **30**, 59 (1956).
[11] B. Helferich and E. S. Hillebrecht, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **66**, 378 (1933).

from ethanol (the solubility in ethanol decreases very much as the substance becomes purer) and at the end from glacial acetic acid, yields VII, m.p. 178–179°.

Anal. *Found* : C, 47.35 ; H, 3.10 ; N, 2.31 ; *Calcd.* : $C_{26}H_{24}Cl_3NO_{10}S$
C, 48.12 ; H, 3.73 ; N, 2.16%.

The R_f values by thin-layer chromatography and the IR spectra of the substances obtained on the two ways are identical. IR spectrum : $\nu C = 0$ 1748 cm^{-1}. In both cases, traces from V are chromatographically identified.

c) 0.2 g X, 0.1 g sodium acetate and 3 ml acetic anhydride were heated on a steam bath for 2 hours. After cooling the solution was poured on 200 g ice-water, allowed to stand until acetic anhydride was hydrolysed and filtered. Recrystallization from ethanol yields the chromatographically pure compound VII.

Anal. *Found* : C, 48.26 ; H, 3.80 ; N, 2.09 ; *Calcd.* : $C_{26}H_{24}Cl_3NO_{10}S$
C, 48.12 ; H, 3.73 ; N, 2.16%.

3-(1, 7, 9-Trichloro-phenothiazinyl)-β-D-glucopyranoside (*X*)

0.15 g VII, 1 ml N/10 solution of sodium methoxyde (in methanol) and 16 ml methanol were boiled for 15 minutes. At first (after 2–3 minutes) dissolution occurs and then precipitates IX. After cooling, filtering, washing with methanol and water 0.1 g white-cream-coloured needles, m.p. 235–236°, were obtained. X can be recrystallized from dimethylformamide-water (1 : 1) ; it is very scarcely soluble in water, chloroform and methanol, soluble in dimethylformamide.

Anal. *Found* : C, 45.20 ; H, 3.84 ; N, 2.79 ; *Calcd.* : $C_{18}H_{16}Cl_3NO_6S$
C, 44.96 ; H, 3.15 ; N, 2.91%.

10-Phenothiazinyl-β-D-2, 3, 4, 6-tetra-O-acetyl-glucopyranoside (*VIII*)

Starting from phenothiazine VIII was obtained in the conditions described by the preparation of VII (method a). The crude product was precipitated (from the solution in xylene) with light-petroleum. The recrystallization from ethanol yields pure VIII, long prismes, m.p. 227–228°.

Anal. *Found* : C, 58.58 ; H, 5.28 ; N, 3.19 ; *Caled.* : $C_{26}H_{27}NO_9S$
C, 58.98 ; H, 5.16 ; N, 2.65%.

The hydrolysis of 10-phenothiazinyl-β D 2,3,4,6-tetra-O-acetyl-glucopyranoside (*VIII*).

Starting from VIII, under the conditions given by the preparation of X, the hydrolysis products remain in solution. After cooling and adding diluted hydrochloric acid a precipitate was obtained in which phenothiazine was identified.

For recording the IR-spectra in KBr pellets, a double-beam Carl Zeiss Jena UR-10 spectrophotometer was used.

The purity of the products was verified by thin layer chromatography on air-dried silica gel G, developer : toluene, detector : bromine.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 701–703 (1967)

PARTIALSYNTHESEN VON DEHYDRO-CAROTINOIDEN. VI

DEHYDRO-CAROTINOIDE AUS LYCOXANTHIN-PALMITAT

C. BODEA, G. NEAMŢU und V. TĂMAŞ

von der Landwirtschaftlichen Hochschule, Lehrstuhl für Chemie und Biochemie,
Cluj, str. Mănăştur, 6

Eingegangen am 8. Februar 1967

Durch Einwirkung von N,N'-Dichlorharnstoff auf Lycoxanthin-palmitat in Chloroform wird 3',4'-Dehydro-lycoxanthin-palmitat erhalten, dessen Verseifung 3',4'-Dehydro-lycoxanthin ergibt, welches ein neues Dehydro-carotinoid vom Lycopin-Typus darstellt.

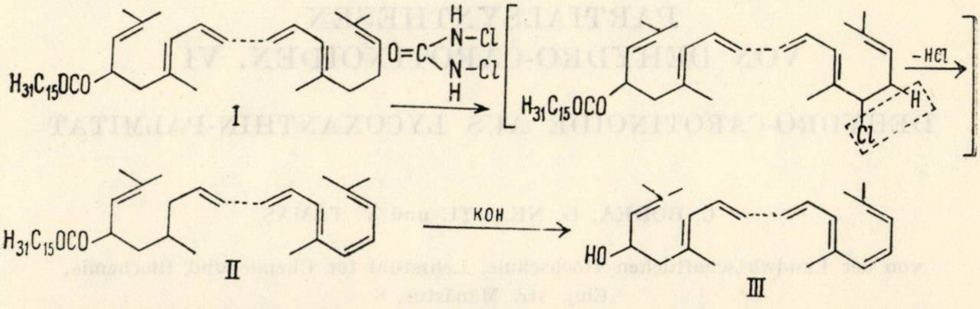
In Mitteilung IV über Partialsynthesen von Dehydro-carotinoiden [1] hatten wir gezeigt, daß beim Einwirken von N, N'-Dichlorharnstoff auf Kryptoxanthin-palmitat eine Dehydrierung am nichtsubstituierten Iononring stattfindet, die von keiner prototropen Umwandlung gefolgt ist. Es schien interessant zu untersuchen ob Lycoxanthin-palmitat (I), welches Pseudoionon-Systeme besitzt, gegenüber N,N'-Dichlorharnstoff ein ähnliches Verhalten aufweist. Dies würde zu einem in der Natur nicht angetroffenen sauerstoffhaltigen Dehydro-carotinoid vom Lycopin-Typus führen.

Bisher sind in der Natur nur Kohlenwasserstoff-dehydro-carotinoide vom Lycopin-Typus aufgefunden worden und zwar 3, 4, 3', 4'-Bisdehydro-lycopin in den roten „Valencia" Apfelsinen [2] und 3, 4-Dehydrolycopin in einigen Mikroorganismen. [3]

Bei der Behandlung von Lycoxanthin-palmitat (I) in äthanol-freiem Chloroform mit N, N'-Dichlorharnstoff ergab sich 3', 4'-Dehydro-lycoxanthin-palmitat (II) mit 8-9proz. Ausbeute. Die Verseifung von II führte zu 3′, 4′-Dehydro-lycoxanthin (III), welches ein neues Dehydrocarotinoid vom Lycopin-Typus darstellt.

---

[1] C. Bodea, V. Tămaş und G. Neamţu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 739 (1966).
[2] P. Karrer und J. Rutschmann, *Helv. Chim. Acta*, **28**, 593 (1945).
[3] A. Winterstein, A. Studer und R. Rüegg, *Chem. Ber.*, **93**, 2951 (1960).



Die Reaktion erfolgt nach dem in den vorangegangenen Arbeiten [1] angegebenen Mechanismus.

Die Struktur des Farbstoffes III ergab sich aus dessen Lage in der Absorptionssäule, der Verteilungsprobe in Hexan-95% Methanol und den Spektren im Sichtbaren und Infrarot. Die petrolätherische Lösung weist die Maxima 447, 468, 496, 524 mμ auf (Abb. 1).

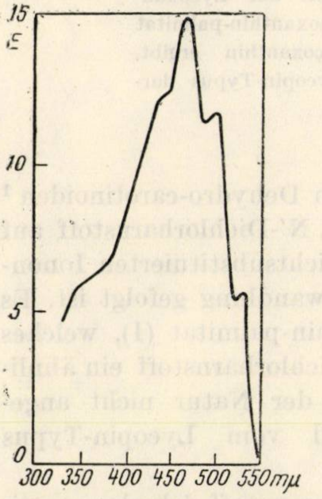


Abb. 1.—Absorptionsspektrum des 3′,4′-Dehydro-lycoxanthins (in Petroläther).

Das IR-Spektrum zeigt die für das normale Polyensystem charakteristische Bande bei 970 cm^{-1}, ein Beweis, daß keine Umgruppierung zur retro-Form eingetreten ist.

Aus Lycophyll-dipalmitat konnte mittels N, N′-Dichlorharnstoff kein Dehydro-carotinoid erhalten werden.

EXPERIMENTELLES

Lycoxanthin-palmitat und Lycophyll-dipalmitat wurden aus den reifen Früchten von *Solanum dulcamara* isoliert. [4]

1. *Einwirkung von N,N′-Dichlorharnstoff auf Lycoxanthin-palmitat.* Zu einer Lösung von 39,4 mg Lycoxanthin-palmitat in 15 ml äthanol-freiem Chloroform werden 9,7 mg N,N′-Dichlorharnstoff zugesetzt (molares Verhältnis 1 :1,5). Es tritt allmähliche Farbvertiefung ein. Nach 10—12 Min. wird die Reaktion durch Zufügen von 200 ml Petroläther unterbrochen. Nach Waschen mit Wasser im Scheidetrichter wird an einer Säule (20 × 2,5 cm) aus MgO-feiner Sand (Gewichtsverhältnis 1 : 2) chromatographiert. Entwickelt wird mit einem Gemisch Petroläther-Benzol, in welchem der Benzolgehalt bis zu 30% gesteigert wird. In Tabelle 1 ist das erhaltene Chromatogramm (von oben nach unten) wiedergegeben.

Nach der Entwicklung werden die Farbstoffe mechanisch aus der Säule getrennt, mit 3—5% äthanolhaltigem Petroläther eluiert, mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und zwecks Reinigung rechromatographiert.

---

[4] L. Zechmeister und L. Cholnoky, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **69**, 422 (1936).

Durch die Lage in der Absorptionssäule, die Spektren im Sichtbaren und Infrarot und durch das vollkommen epiphasische Verhalten in Hexan-95% Methanol erwies sich der Farbstoff aus Zone B als 3′,4′-Dehydro-lycoxanthin-palmitat (II). Ausbeute 4 mg.

Tabelle 1

Chromatogramm der aus Lycoxanthin-palmitat erhaltenen Carotinoidfarbstoffe

Zone (in cm)	Farbe	Carotinoid	Absorptionsmaxima in Petroläther (mμ)
A 1,5	ziegelrot	Abbauprodukte	—
1,2	Interzone		
B 0,5	orangeviolett	3′,4′-Dehydro-lycoxanthin-palmitat	447, 468, 494, 522
0,4	gelb	nicht identifiziert	
0,7	Interzone		
C 1,6	orange	Lycoxanthin-palmitat	440, 470, 500
1,2	Interzone		
0,3	gelb	nicht identifiziert	450, 480

2. *Verseifung des 3′,4′-Dehydro-lycoxanthin-palmitats.* 12 mg II wurden in 50 ml 6% igem KOH enthaltendem Äthanol bei 40° während 30 Min. verseift. Nach Auswaschen des KOH und Äthanols wurde an einer Säule aus MgO-feiner Sand (20 × 2,5 cm) chromatographiert. Es ergab sich das in Tabelle 2 wiedergegebene Chromatogramm (von oben nach unten).

Tabelle 2

Chromatogramm der Verseifungsprodukte des 3′,4′-Dehydrolyco-xanthin-palmitats

Zone (in cm)	Farbe	Carotinoid	Absorptionsmaxima in Petroläther (mμ)
A 0,4	ziegelrot	Abbauprodukte	—
0,5	Interzone		
B 0,8	orangeviolett	3′,4′-Dehydro-lycoxanthin	447, 468, 496, 524
1,0	Interzone		
C 0,3	orangeviolett	3′,4′-Dehydro-lycoxanthin-palmitat	447, 468, 494, 522
0,5	Interzone		
0,2	gelb	nicht identifiziert	

Der Farbstoff aus Zone B erwies sich durch seine Lage in der Säule, die Spektren im Sichtbaren und Infrarot und die 40proz. hypophasische Verteilung in Hexan-95%igem Methanol als 3′,4′-Dehydro-lycoxanthin.

Bei der Behandlung des Lycophyll-dipalmitats mit N,N′-Dichlorharnstoff unter den obigen Bedingungen wurden keine Dehydrierungsprodukte erhalten.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 705–714 (1967)

SYNTHESIS OF OXAZOLIDINIC DISPIRANS *

N. BĂRBULESCU, C. GREFF and C. BĂLĂIŢĂ

Faculty of Chemistry, Bucharest University, Splaiul Independenţei, 89

Received December 3, 1966

The present paper describes the synthesis and properties of dispirans obtained through condensation of cyclohexanone, 4-methylcyclohexanone and 1-ethyl-4-piperidone with 1-hydroxycyclohexylmethylamine and with 1-ethyl-4-aminomethyl-4-piperidinol: 7-oxa-14-aza-dispiro[5,1,5,2]pentadecane (IV), 11-methyl-7-oxa-14-aza-dispiro[5, 1, 5, 2]pentadecane (VI), 11-ethyl-7-oxa-11,14-diaza-dispiro[5, 1, 5, 2]pentadecane (VIII), 3-ethyl-7-oxa-3,14-diaza-dispiro[5, 1, 5, 2]pentadecane (XI) and 3,11-diethyl-7-oxa-3,11,14-triaza-dispiro[5,1,5,2]pentadecane (XII). The spiranic compounds IV, VI, VIII, XI and XII were studied by chemical analysis, by the formation of hydrochlorides and picrates, as well as by nuclear magnetical resonance spectroscopy.

By reducing cyclohexanone-cyanohydrin (I) with $LiAlH_4$, in a solution of anhydrous ether, the following substances are obtained: 1-hydroxy-cyclohexylmethylamine (II), cyclohexanol (III) and a compound (IV) with m.p. = 52°, having the empirical formula of $C_{13}H_{23}ON$. With a great excess of ether, the product (IV) apears only in traces, whereas in a concentrated solution the proportion increases up to 20—30 %.

Compound (IV) is a secondary amine forming a colourless hydrochloride, $C_{13}H_{23}ON.HCl$, with m.p. = 136.5–137° and a picrate with m.p. = 121–122°, causing a strong depression of the mixed m.p. with picric acid. The IR spectrum (fig. 1) does not show any characteristic band in the 1500–2800 cm^{-1} range, but at 3280 cm^{-1} absorption band specific to the secondary amine appears distinctly.[1]

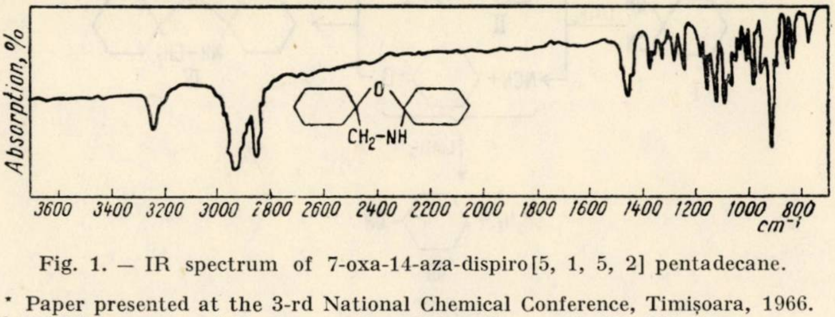


Fig. 1. — IR spectrum of 7-oxa-14-aza-dispiro[5, 1, 5, 2] pentadecane.

---

* Paper presented at the 3-rd National Chemical Conference, Timişoara, 1966.

[1] N. BĂRBULESCU and E. STOICA, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **15**, 675 (1964).

The NMR spectrum in CCl_4 solution, with the internal sign of $(CH_3)_4Si$, shows three characteristic signals for the protons of compound (IV) at 1.46 ; 1.90 and 2.79 PPM (δ). The ratio of the three proton groups obtained by surface integration is 20:1:2.

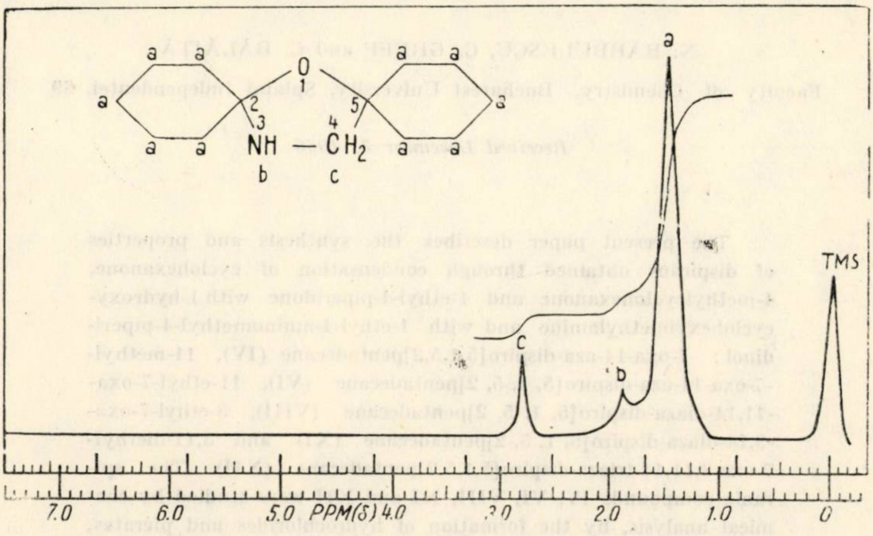
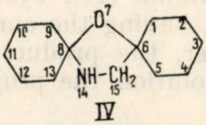


Fig. 2. — NMR spectrum of 7-oxa-14-aza-dispiro[5, 1, 5, 2]pentadecane.

On the account of the above results, it is obvious that the structure of compound (IV) is dispiranic, i.e. 7-oxa-14-aza-dispiro[5, 1, 5, 2]pentadecane :


O
7
1
2
3
4
5
6
8
9
10
11
12
13
NH-CH2
14
15

IV

Product (IV) results from condensation of 1-hydroxy-cyclohexylmethylamine (II) with cyclohexanone formed by decomposition of cyclohexanone-cyanohydrin (I) in alkaline medium :

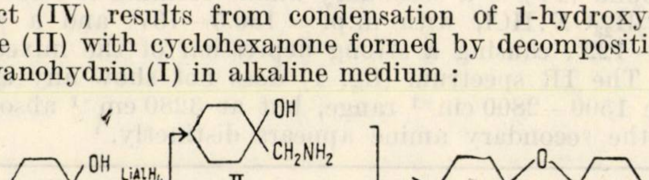
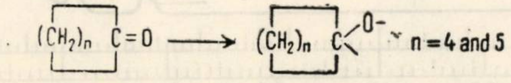

OH
CN
I
LiAlH4
OH
CH2NH2
II
NCN+
O
LiAlH4
CH3N2 +
OH
III
O
NH-CH2
IV

Diagram 1

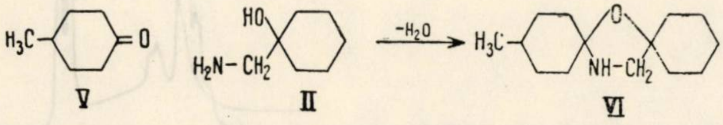
Through heating up to 70° of an equimolecular mixture of cyclohexanone and 1-hydroxy-cyclohexylmethylamine (II), an exothermal reaction takes place with water separation, the temperature of the mixture rising up to 90°. As a result of the processing of the mixture, the compound (IV) is obtained with m.p. = 51 – 52°, thus attesting by synthesis the formula and mechanism suggested in diagram 1.

If this reaction occurs exceedingly easily with cyclohexanone it does not occur with cyclopentanone even when heating up to 130°. This is in agreement with Bartlett [2] and Brown, [3] who have shown that the breaking down of the carbonyl group in cycloalkanones under the action of various reagents, takes place much easier in cyclohexanone than in cyclopentanone :



Other ketones, having also six elements in the ring, are reacting in the same way, in order to form, with a quantitative yield, oxazolidinic dispirans.

Thus, 1-hydroxy-cyclohexylmethylamine (II) reacts with 4-methylcyclohexanone (V) to form dispiran (VI), $C_{14}H_{25}ON$, 11-methyl-7-oxa-14-aza-dispiro[5, 1, 5, 2]pentadecane, liquid compound with b.p. = = 126–128°/4 mm Hg, $n_D^{20} = 1.4865$, forming a hydrochloride, m.p. = = 153–154°, and a picrate with m.p. = 125–126°.



In the NMR spectrum of compound (VI) in CCl_4 solution having an internal signal of $(CH_3)_4Si$, four signals are noticed at 0.91; 1.44; 2.12 and 2.78 PPM (δ) which shift to 0.93; 1.48; 2.35 and 2.92 PPM (δ) in $CHCl_3$ solution. By integration, the signals are in a 3:19:1:3 ratio. The NMR spectrum of 4-methyl-cyclohexanone shows a doublet at 1.00 PPM (δ), corresponding to the protons of the methyl group.

1-Hydroxy-cyclohexylmethylamine (II) is quantitatively reacting with 1-ethyl-4-piperidone (VII), forming 11-ethyl-7-oxa-11 ,14-diaza-dis-

---

[2] P. D. Bartlett, *Bull. Soc. Chim. France*, 5, **18**, C 100 (1951).

[3] H. C. Brown, *Bull. Soc. Chim. France*, **1956**, 980.

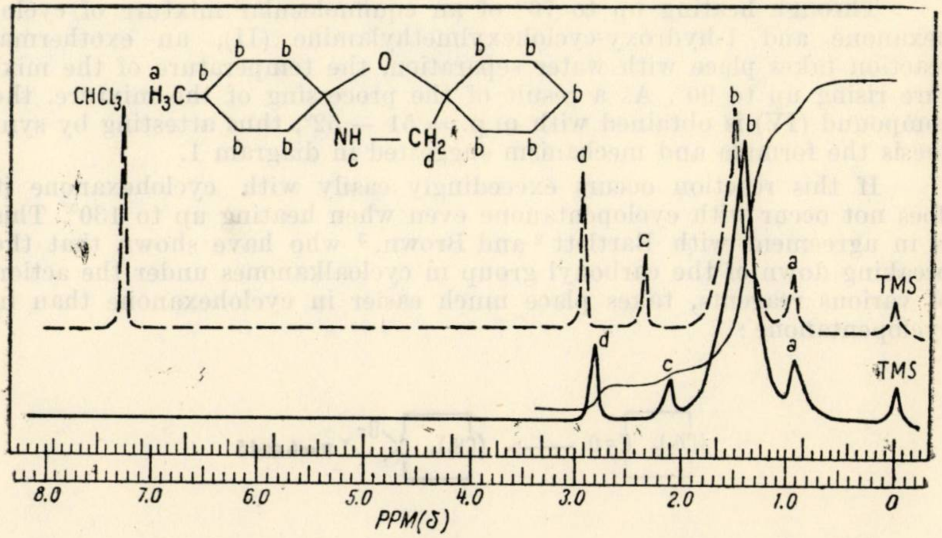


Fig. 3. — NMR spectrum of 11-methyl-7-oxa-14-aza-dispiro [5, 1, 5, 2] pentadecane.

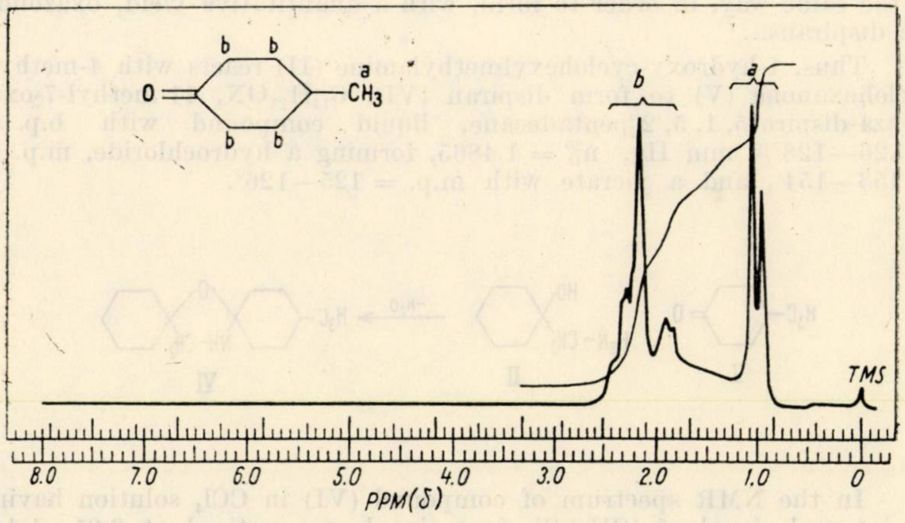
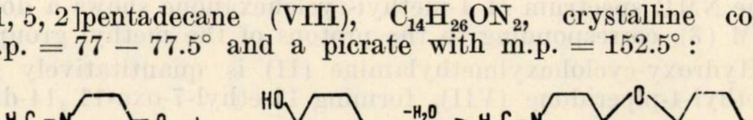


Fig. 4. — NMR spectrum of 4-methylcyclohexanone.

piro[5, 1, 5, 2]pentadecane (VIII), $C_{14}H_{26}ON_2$, crystalline compound with m.p. = 77 — 77.5° and a picrate with m.p. = 152.5° :


H$_5$C$_2$—N
=O
+
HO
H$_2$N—CH$_2$
—H$_2$O
H$_5$C$_2$—N
O
NH—CH$_2$
VII
II
VIII

Compound (VIII) is very soluble in most solvents. Water is much more soluble in this compound when cold than when warm (similar to the behaviour of 1-methylpiperidine, which shows a critical solution temperature at 48°).

The NMR spectrum of compound (VIII) shows five signal groups at 1.02 ; 1.47 ; 1.89 ; 2.35 and 2.80 PPM (δ), corresponding to 26 protons in a ratio of 3:14:1:6:2.

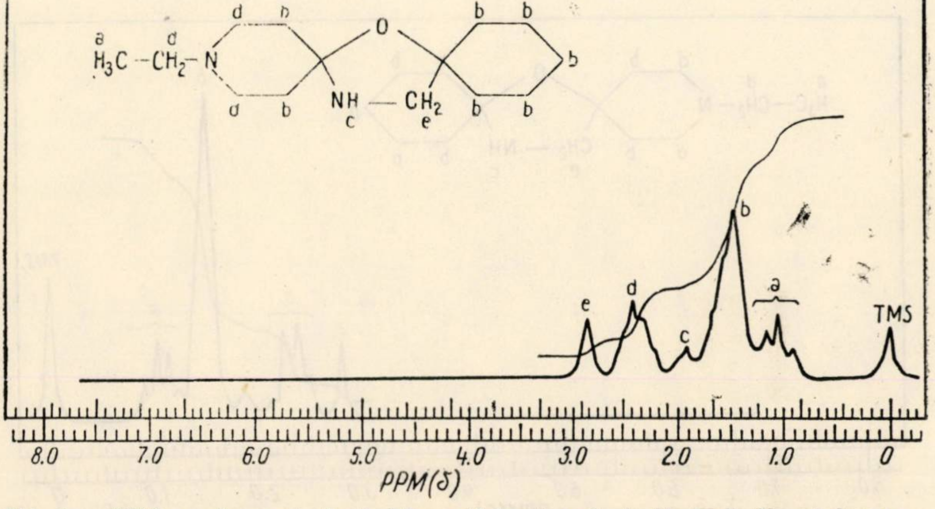


Fig. 5. — NMR spectrum of 11-ethyl-7-oxa-11,14-diaza-dispiro[5, 1, 5, 2]pentadecane.

The isomer of compound (VIII), respectively 3-ethyl-7-oxa-3,14-diaza-dispiro[5, 1, 5, 2]pentadecane (XI), was synthetised through condensation of 1-ethyl-4-piperidone (VII) with nitromethane, in the presence of a high basic resin, when the 1-ethyl-4-nitromethyl-4-piperidinol (IX), a crystalline compound with m.p. = 121° (sublimation), was obtained, which gives a picrate with m.p. = 205−207°. By catalytic reduction of the nitroalcohol (IX), 1-ethyl-4-aminomethyl-4-piperidinol (X), liquid with b.p. = 95−97°/1.2 mm Hg was prepared, which through condensation with cyclohexanone led to dispiran (XI) (diagram 2).

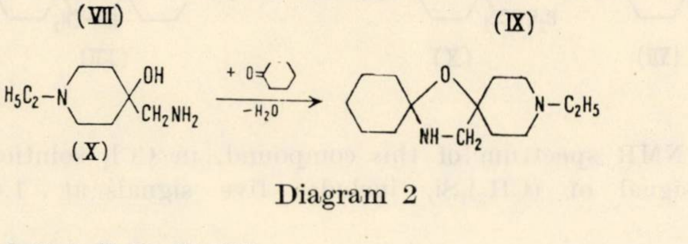


Diagram 2

Dispiran (XI), crystalline compound, m.p. = 51°, forms an oily picrate and a crystalline chloroplatinate with a m.p. = 237—238° (decomp.).

The NMR spectrum of this compound (XI), in CCl_4 solution, with an internal signal of $(CH_3)_4Si$, shows also five signal groups at 1.00; 1.50; 1.88; 2.33 and 2.80 PPM (δ), corresponding to 26 protons in the ratio 3:14:1:6:2. In contrast with its isomer (VIII), compound (XI) shows a greater identity of the protons from 1.50 PPM (δ).

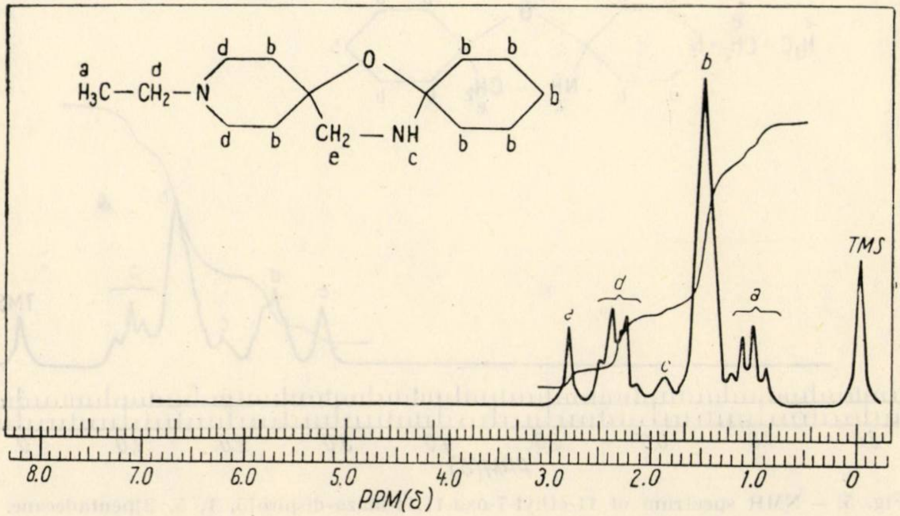
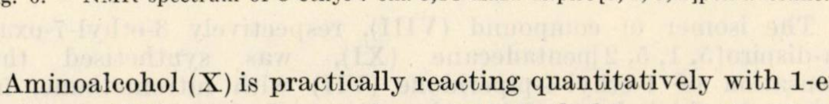


Fig. 6. — NMR spectrum of 3-ethyl-7-oxa-3,14-diaza-dispiro[5, 1, 5, 2]pentadecane.

Aminoalcohol (X) is practically reacting quantitatively with 1-ethyl-4-piperidone (VII), in order to form 3,11-diethyl-7-oxa-3, 11, 14-triaza-dispiro[5, 1, 5, 2]pentadecane (XII), crystalline compound, m.p. = 70—71°, the picrate of which, with a very low solubility, melts at 202—203°.



(VII) (X) (XII)

The NMR spectrum of this compound, in CCl_4 solution with an internal signal of $(CH_3)_4Si$, includes five signals at 1.02; 1.53;

2.00 ; 2.36 and 2.83 PPM (δ), corresponding to 29 protons in a 6 : 8 : 1 : 12 : 2 ratio.

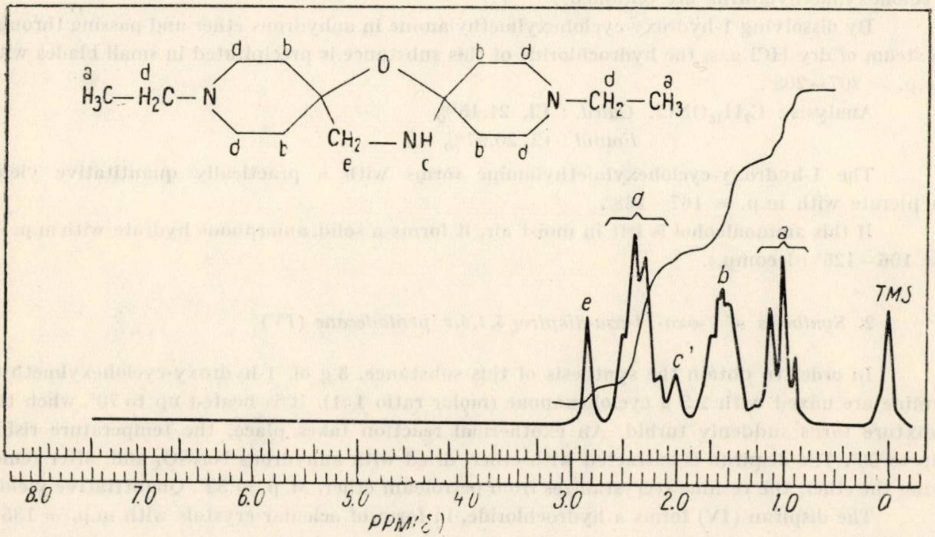


Fig. 7. — NMR spectrum of 3,11-diethyl-7-oxa-3,11,14-triaza-dispiro[5,1,5, 2] pentadecane.

EXPERIMENTAL

1. *Reduction of cyclohexanone-cyanohydrin with $LiAlH_4$*

a) *In diluted ethereal solution.* Into an 1 l flask provided with a reflux condenser carrying a $CaCl_2$ guard tube and a dropping funnel, 800 ml anhydrous ether and 8 g $LiAlH_4$ are introduced. During an hour a solution of 20 g cyclohexanone-cyanohydrin in 200 ml anhydrous ether is introduced dropwise. After completing the addition, the mixture is heated in reflux for 6 hours, and allowed to stand for 12 hours. Methanol (15 ml) followed by 10 ml water is added dropwise to the mixture. Decomposition occurs in a few days. The etheric solution is separated, and the solid mass is extracted several times with ether. After removal of the ether, 1-hydroxy-cyclohexylmethylamine is distilled at 73°/0.5 mmHg. Sixteen grams of an oily, colourless liquid with $n_D^{20} = 1.4940$ are obtained.

b) *In concentrated ethereal solution.* 800 ml anhydrous ether and 48 g $LiAlH_4$ are introduced into a 2 l flask, provided with a reflux condenser carrying a $CaCl_2$ guard tube and a dropping funnel. During two hours a solution of 120 g cyclohexanone-cyanohydrin into 400 ml anhydrous ether is introduced dropwise. After completing the addition, the mixture is refluxed for 6 hours and allowed to rest for 12 hours. 90 ml methanol is added dropwise, followed by 60 ml water. Decomposition requires a week. The etheric layer is separated, and the solid residue is extracted 10 times with ether. The etheric extracts are distilled in vacuum after removal of the ether. 23 g 1-hydroxy-cyclohexylmethylamine, b.p. = 103—105°/6—7 mm Hg, and 20 g dispiran (IV), b. p. = 120—130°/6—7 mm Hg are obtained. After recrystallization from petroleum ether, the product (IV) has m.p. = 52°.

The solid residue left in excess from the $LiAlH_4$ decomposition is treated with 500 ml toluene, and water is aseotropically removed. Through distillation, further 4 g of 1-hydroxy-cyclohexylmethylamine are obtained.

By dissolving 1-hydroxy-cyclohexylmethylamine in anhydrous ether and passing through a steam of dry HCl gas, the hydrochloride of this substance is precipitated in small blades with m.p. = 207 – 208°.

Analysis : $C_7H_{16}ONCl$, *Calcd.* : Cl, 21.45%
Found : Cl, 20.97%

The 1-hydroxy-cyclohexylmethylamine forms with a practically quantitative yield, a picrate with m.p. = 167 – 168°.

If this aminoalcohol is left in moist air, it forms a solid, amorphous hydrate with m.p. = = 106 – 126° (decomp.).

2. *Synthesis of 7-oxa-14-aza-dispiro[5,1,5,2]pentadecane (IV)*

In order to obtain the synthesis of this substance, 3 g of 1-hydroxy-cyclohexylmethylamine are mixed with 2.3 g cyclohexanone (molar ratio 1 :1). It is heated up to 70°, when the mixture turns suddenly turbid. An exothermal reaction takes place, the temperature rising up to 90°. The dispiran is extracted with ether, dried with anhydrous Na_2SO_4 and, after removing the ether, the residue recrystallizes from petroleum ether. M. p. = 52°. Quantitative yield[1].

The dispiran (IV) forms a hydrochloride, in form of acicular crystals with m.p. = 135.5 – 136.5°.

Analysis : $C_{13}H_{23}ON.HCl$ *Calcd.* : N, 5.70 ; Cl, 14.86%
Found : N, 5.55 ; Cl, 14.59%

The picrate of substance (IV) has a m.p. = 121 – 122°, and shows a strong depression of the mixed m.p. with picric acid.

3. *Synthesis of 11-methyl-7-oxa-14-aza-dispiro[5,1,5,2]pentadecane (VI)*

5 g of 4-methylcyclohexanone are mixed with 5.8 g 1-hydroxycyclohexylmethylamine (1 :1 molar ratio) in a test tube and slightly heated up to 80° – 90°. As in the precedent reaction, water drops appear on the sides of the test-tube. A little water is added, left to cool, and then extracted 5 to 6 times with ether. The etheric extract is dried with anhydrous Na_2SO_4. After removal of the ether, the residue is distilled in vacuum. The result is 1.2 g overhead distillation with b.p. = 108 – 126°/4.5 mm Hg and n_D^{22} = 1.4820 and 4.1 g dispiran (VI) with b.p. = 126 – 128°/4.5 mm Hg and n_D^{22} = 1.4765. Yield = 41%.

Analysis : $C_{14}H_{25}ON$ *Calcd.* : N, 6.28%
Found : N, 6.30%

The hydrochloride of the dispiran (VI) appears in the form of acicular white crystals, with m.p. = 153 – 154°.

Analysis : $C_{14}H_{25}ON.HCl$ *Calcd.* : N, 5.39 ; Cl, 14.06%
Found : N, 5.01 ; Cl, 13.90%

The dispiran (VI) forms, with a practically quantitative yield, a picrate with m.p. = 125 – 126°.

4. *Synthesis of 11-ethyl-7-oxa-11,14-diaza-dispiro[5,1,5,2]pentadecane (VIII)*

1.4 g 1-ethyl-4-piperidone (1 mole) is mixed with the same quantity of 1-hydroxy-cyclohexylmethylamine (1 mole) in a test tube. The mixture is heated in a water bath. At 75° water drops start to appear. It is further heated up to 95 – 100° (temperature of the bath) for ten minutes. After cooling, the mixture is dissolved in anhydrous ether, and dried with anhydrous Na_2SO_4. After evaporating the solvent a yellow solid, soluble in water, ethanol, benzene, ether and petroleum ether remains. The raw product yield is 2.4 g (93%). The product was purified by repeated sublimations in vacuum, and appears under the shape of white, acicular crystals with m.p. = 77–77.5°.

Analysis : $C_{14}H_{26}ON_2$ *Calcd.* : N, 11.76%
Found : N, 11.44%

The dispiran (VIII) forms a monopicrate, with quantitative yield, m. p. = 152.5°.

Analysis : $C_{20}H_{29}O_8N_5$ *Calcd.* : N, 14.98%
Found : N, 15.44%

5. *Synthesis of 3-ethyl-7-oxa-3,14-diaza-dispiro[5,1,5,2]pentadecane (XI)*

a) *Condensation of 1-ethyl-4-piperidone with nitromethane.* The method described by Schmidle and Mansfield [4] was used with some alterations, employing as catalyst the anionic exchanger III.

1 mole of 1-ethyl-4-piperidone, 1.5 moles of nitromethane and 150–200 ml ethanol are introduced into a flask, provided with a stirrer and thermometer. Then 50 ml of freshly regenerated anionic exchanger III are added. The mixture is stirred for 4 hours, maintaining a temperature of 27°–30°, by means of a water bath. It is allowed to rest at room temperature for 24 hours, when the resin is filtered, after which the latter is rinsed in small portions (a total of 50 ml) of ethanol. The alcoholic solution is then vacuum-evaporated to dry, the bath-temperature being of about 40°. The solid residue, in yellowish needles, corresponds to a yield of 90%. After recrystallization from cyclohexane, 1-ethyl-4-nitromethyl-4-piperidinol (IX) was sublimated in vacuum at 95–100°C/0.2 mm Hg and appears as long, white needles with m.p. = 121° (sublimation).

Analysis : $C_8H_{16}O_3N_2$ *Calcd.* : N, 14.89%
Found : N, 15.01%

The nitroalcohol picrate has a m.p. = 205–207°.

b) *Catalytic reduction of 1-ethyl-4-nitromethyl-4-piperidinol (IX).* A mixture of 2.35 g nitroalcohol (IX), 20 ml ethyl alcohol and 0.2 g PtO_2 undergoes catalytic hydrogenation at a pressure of 135 atm H_2. The mixture is stirred for half an hour at room temperature, or until the pressure remains constant. The alcoholic solution is filtered several times to remove the catalyst. Through distillation 1-ethyl-4-amino-methyl-4-piperidinol (X) is obtained as an oily, colourless liquid, with b.p. = 95–97°/1.2 mm Hg and $n_D^{20} = 1.5042$.

The aminoalcohol (X) is very hygroscopic, and forms a hydrate with m.p. = 97–99°.

c) *Condensation of 1-ethyl-4-aminomethyl-4-piperidinol (X) with cyclohexanone.* The isomere of the dispiran (VIII), i.e. 3-ethyl-7-oxa-3,14-diaza-dispiro [5,1,5,2] pentadecane (XI), was prepared in a similar way as above and obtained with a 91.2% yield. Purification was performed by repeated sublimations in vacuum. The compound (XI) appears under the shape of some white, acicular crystals with m.p. = 51°.

Analysis $C_{14}H_{26}ON_2$ *Calcd.* : N, 11.76%
Found : N, 11.98%

The dispiran (XI) is forming a crystalline chloroplatinate with a m.p. = 237–238° (decomp.).

---

[4] C. J. Schmidle and R. C. Mansfield, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1388 (1952).

6. *Synthesis of 3,11-diethyl-7-oxa-3,11,14-triaza-dispiro[5,1,5,2]pentadecane (XII)*

Through condensation of 1-ethyl-4-piperidone (VII) with 1-ethyl-4-aminomethyl-4-piperidinol (X) in the same experimental conditions as under 4, dispiran (XII) was obtained in 89.3% yield.

Due to the fact that this substance is also soluble in most of the usual solvents, purification was performed by repeated sublimations in vacuum. It appeared as white, acicular crystals, with m.p. = 70–71°.

Analysis $C_{15}H_{29}ON_3$ *Calcd.* : N, 15.73%
Found : N, 15.71%

The dispiran (XII) forms a monopicrate with m.p. = 202–203°.

We should like to express our thanks to G. Mateescu from the Centre of Organic Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania, for carrying out the NMR spectra at the Varian 60 apparatus.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 715–719 (1967)

POLYBENZIMIDAZOLES DERIVED FROM 3, 4, 3′, 4′-TETRAAMINODIPHENYLMETHANE

I. MATEI, GH. MANDRIC, VALENTINA ŢĂRANU and I. A. SCHNEIDER
Institute of Macromolecular Chemistry "P. Poni",
Academy of the Socialist Republic of Romania,
Jassy, Aleea Grigore Ghica Vodă, 41 A

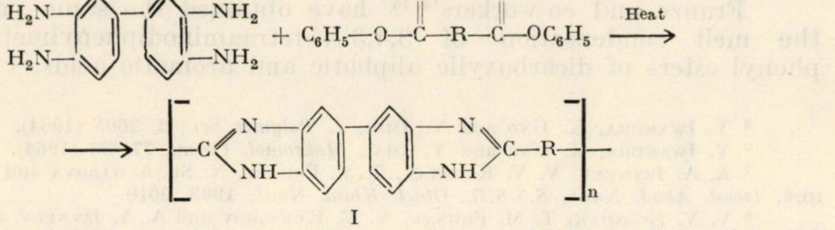
Received, January 25, 1967

To investigate the effect of a methylene group inserted between benzimidazole units on the properties of polybenzimidazoles, a series of polybenzimidazoles starting from 3,4, 3′,4′-tetraaminodiphenylmethane tetrahydrochloride and dicarboxylic aliphatic and aromatic acids was synthesized. Various properties of polybenzimidazoles, such as thermal stability, viscosities, solubilities and infrared spectra were determined.

In the last few years a considerable number of papers has appeared in the literature concerning the high thermal stability of the organic polymers. Among them the polybenzimidazoles are a class of polymers recently developed.

Brinker and Robinson [1] were the first to report on the polybenzimidazoles obtained by the reaction of the bis-(orthodiaminophenyl) with aliphatic dicarboxylic acids.

Vogel, Marvel[2,3] and Korshak and co-workers [4] also prepared polybenzimidazoles by the reaction of the 3,3′-diaminobenzidine with the phenyl esters of dicarboxilic acids.


H_2N
NH_2
H_2N
NH_2
$+ C_6H_5—O—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—OC_6H_5$
Heat
N
C
NH
N
C—R
NH
n

I

where R is aromatic or aliphatic. These polymers had excellent thermal stability.

---

[1] K. C. Brinker and J. M. Robinson, U. S. Pat., 2, 895, 948 (1959); *Chem. Abstr.*, **53**, 18552 (1959).

[2] H. Vogel and C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **50**, 511 (1961).

[3] I. E. Mulvaney, I. I. Bloomfield and C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **62**, 59 (1963).

[4] V. V. Korshak, T. M. Frunze, G. S. Lopatina and V. V. Kurashev, *Vysokomol. Soedineniya*, **6**, 1251 (1964).

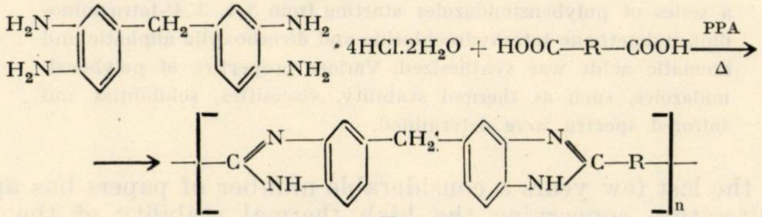
Ywakura and co-workers[5,6] have obtained the same polymers from 3,3′-diaminobenzidine tetrahydrochloride and aliphatic and aromatic dicarboxylic acid derivatives by solution polycondensation.

Several workers have carried out studies on the obtaining of polybenzimidazoles from 3,3′-diaminobenzidine and its derivatives with various dicarboxylic acids[7, 9–11]. The reaction mechanism was also studied.[8, 12]

Foster and Marvel[13] have prepared some polybenzimidazole polymers with aryl ethers between the recurring units in order to study their thermal stability and their film or fiberforming properties.

It is the purpose of the present paper to investigate the effect of methylene group which is inserted between benzimidazole units on the thermal stability of aliphatic and aromatic polybenzimidazoles.

The synthesis of polybenzimidazoles was achieved by solution polycondensation of 3,4,3′,4′-tetraaminodiphenylmethane tetrahydrochloride and aliphatic or aromatic dicarboxylic acids, using polyphosphoric acid as condensing agent



II

The following polymers have been obtained

II_a $R = -(CH_2)^-$ II_e $R = o-C_6H_4$

II_b $R = -(CH_2)_7^-$ II_f $R = m-C_6H_4$

II_c $R = -(CH_2)_8^-$ II_g $R = -CH=CH-$(from maleic acid)

II_d $R = p-C_6H_4$

We also prepared two polybenzimidazoles derived from 3,3′-diaminobenzidine : I_C (from sebacic acid), I_e (from isophtalic acid) and the model compound 2,2′-dimethyl-5,5′-bisbenzimidazole-methane.

Frunze and co-workers[14, 15] have obtained the same polymers by the melt condensation of 3,4,3′,4′-tetraaminodiphenylmethane with phenyl esters of dicarboxylic aliphatic and aromatic acids.

---

[5] Y. Iwakura, K. Uno and Y. Imai, *J. Polymer Sci.*, **2**, 2605 (1964).

[6] Y. Iwakura, K. Uno and Y. Imai, *Makromol. Chem.*, **77**, 33 (1964).

[7] A. A. Izyneev, V. V. Korshak, T. M. Frunze, N. Sl. Aldarova and V. V. Kurashev, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, **1963**, 2019.

[8] V. V. Korshak, T. M. Frunze, V. V. Kurashov and A. A. Izyneev, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **149**, 104 (1963).

[9] H. Vogel and C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **1**, 1531 (1963).

[10] L. Plummer and C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **2**, 2559 (1964).

[11] I. V. Kasatochin, V. V. Korshak, V. V. Kurashev, Z. S. Smutkina, T. M. Frunze and T. M. Krenkova, *Vysokomol. Soedineniya*, **7**, 1147 (1965).

[12] W. Wrasidlo, H. H. Levine, R. T. Foster and C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **2** 4795 (1964).

[13] R. T. Foster and C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A 3**, 417 (1965).

[14] T. M. Frunze, V. V. Korshak and A. A. Izyneev, *Vysokomol. Soedineniya*, **7**, 280 (1965).

[15] T. M. Frunze, V. V. Korshak, A. A. Izyneev and V. V. Kurashev, *Vysokomol. Soedineniya*, **7**, 285 (1965).

EXPERIMENTAL

Monomers and Model Compounds. To obtain polybenzimidazoles with methylene groups between benzimidazole units we synthesized, after literature indications, the following starting products : from *o*-nitroaniline and formaldehyde we obtained N,N′-methylene-bis-(2--nitroaniline).[16] From this, was prepared 3,3′-dinitro-4-4′-diaminodiphenylmethane[17] which by reduction was converted into 3,4,3′,4′-tetraaminodiphenylmethane.[18] By treatment with hydrochloric acid, the last compound was converted into the respective tetrahydrochloride.

To prepare polybenzimidazoles derived from 3,3′-diaminobenzidine we synthesized the following compounds : diacetylbenzidine[9] which by nitration and deacetylation gave 3,3′--dinitrobenzidine[9] which was converted into 3,3′-diaminobenzidine by reduction with stannous chloride.[9] By treating with hydrochloric acid, 3,3′-diaminobenzidine was converted into the tetrahydrochloride.

The model compound, 2,2′-dimethyl-5,5′-bis-benzimidazole-methane was prepared by the procedure of Iwakura and co-workers[6] from 3,4,3′,4′-tetraaminodiphenylmethane and acetic acid.

Solution polycondensation. All polybenzimidazoles were prepared by solution polycondensation of 3,4,3′,4′-tetraaminodiphenylmethane tetrahydrochloride (or 3,3′-diaminobenzidine tetrahydrochloride) with aliphatic and aromatic dicarboxylic acids, using as solvent and condensing agent polyphosphoric acid.[6]

The polymers in dimethylacetamide or dimethylsulfoxide were reprecipitated by pouring it into aqueous methanol, and dried at 240°C or 300°C in a high vacuum.

Elemental analysis. (I_c) $C_{23}H_{23}N_4$	*Calcd.* :	C, 77.09 ; H. 7.26 ; N. 15.64 ;
	Found :	C, 76.80 ; H, 6.84 ; N, 15.06%
(I_e) $C_{21}H_{14}N_4$	*Calcd.* :	C, 78.26 ; H, 4.34 ; N, 17.39 ;
	Found :	C, 77.82 ; H, 4.46 ; N, 16.60%

RESULTS AND DISCUSSION

The polymers were light yellow to brown and showed no melting point, turning black gradually in a free flame.

Table 1 shows the qualitative solubilities of polyalkylene-benzimidazoles and polyphenylene-benzimidazoles :

Table 1

Qualitative solubilities of polyalkylenebenzimidazoles and of polyphenylenebenzimidazoles [a]

	Polybenzimidazoles								
	Ic	Ie	IIa	IIb	IIc	IId	IIe	IIf	IIg
95 % Sulphuric acid	++	++	++	++	++	++	++	+	++
N,N-Dimethylacetamide	++	++	+	++	++	++	++	++	++
N,N-Dimethylformamide	+	+	+	++	++	++	++	++	++
Dimethylsulfoxide	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Glacial acetic acid	–	–	–	–	+	–	–	–	–
90% Formic acid	++	+	++	++	++	++	++	++	++
m-Cresol	+	–	–	+	+	–	–	–	–

[a] ++ Soluble at room temp. or by heating
+ Partially soluble or swelling
– Insoluble

---

[16] J. Meyer and M. Rohmer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **33**, 252 (1900).

[17] J. Meyer and M. Rohmer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **33**, 255 (1900).

[18] J. Meyer and M. Rohmer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **30**, 257 (1897).

The solubility of polybenzimidazoles derived from 3,4,3′,4′-tetraaminodiphenylmethane was a little more than the solubility of polybenzimidazoles derived from 3,3′-diaminobenzidine.

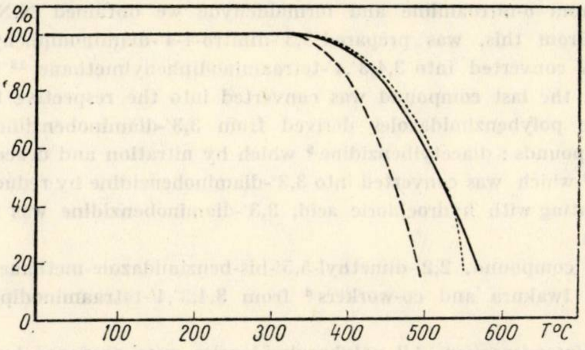


Fig. 1. — Thermogravimetric analysis of polyalkylenebenzimidazoles : *1*, IIa(— — —) *2*, IIb(· · · ·) *3*, IIc(———)

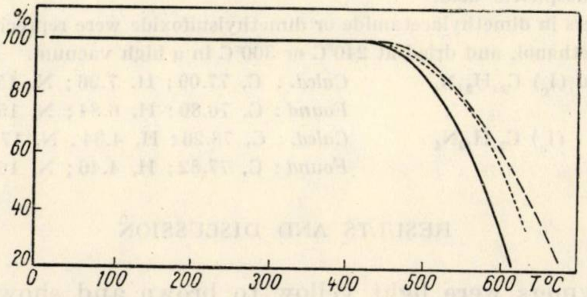


Fig. 2. — Thermogravimetric analysis of polyphenylenebenzimidazoles : *1*, IId (— — —) *2*, IIe(— — —) *3*, IIc(· · · ·)

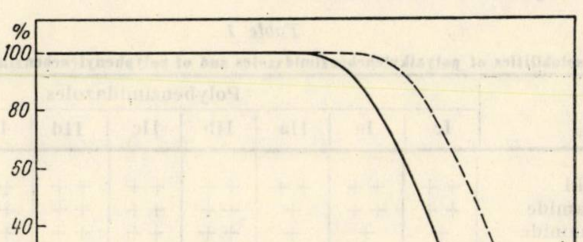


Fig. 3. — Thermogravimetric analysis of polybenzimidazoles derived from 3,3′-diaminobenzidine : *1*, Ic(———) *2*, Ie(— — — —)

The thermal stability of polybenzimidazoles was determined by thermogravimetric analysis. Samples were heated in air, the temperature being increased with 12.4°C per minute. Figs. 1—3 show the thermogravimetric analysis curves of polybenzimidazoles derived from 3,4,3′,4′-tetraaminodiphenylmethane and from 3,3′-diaminobenzidine.

Both series of polyphenylenebenzimidazoles (from 3,3′-diaminobenzidine and 3,4,3′,4′-tetraaminodiphenylenmethane) are more stable than polyalkylenebenzimidazoles.

Polyalkylenebenzimidazoles derived from 3,4,3′,4′-tetraaminodiphenylmethane and those derived from 3,3′-diaminobenzidine showed a good thermal stability up to 350—360° and began to decompose remarkably at 400°C. Polyphenylenebenzimidazoles derived from both tetraamines have thermal stability up to 430—440° and at 500° began to decompose rapidly.

It was concluded that the thermal stability of polybenzimidazoles obtained from 3,4,3′,4′-tetraaminodiphenylmethane were similar with the thermal stability of polybenzimidazoles derived from 3,3′-diaminobenzidine. (Our values of the thermal stability for polybenzimidazoles from 3,3′-diaminobenzidine were similar to those obtained by Iwakura.)[6]

It was also concluded that the polybenzimidazoles obtained by solution polycondensation (polyphenylenebenzimidazoles began to decompose at 440°) are less stable than the polybenzimidazoles prepared by the melt polycondensation (polyphenylenebenzimidazoles began to decompose at 500° [19]).

Table 2 shows the viscosities of polybenzimidazoles derived from 3,4,3′,4′-tetraaminodiphenylmethane and the reaction conditions:

Table 2

The reaction conditions and viscosities of polybenzimidazoles derived from 3, 4, 3′ 4′ – tetraaminodiphenylmethane

Polymers	The reaction conditions	η_{sp}/C[a]
	°C/hr	
II_a	140/2	0.090
II_b	140/2	0.33
II_c	140/2	0.39
II_d	200/10	0.47
II_e	200/10	0.45
II_f	200/10	0.25
II_g	140/2	0.18

[a] Measured at a concentration of 0.2 g/100 ml in concentrated sulphuric acid at 30°

The low values for the viscosity of polybenzimidazole derived from adipic may be explained by the partial conversion of adipic acid into cyclopentanone when it is heated in polyphosphoric acid.[5] Succinic acid did not give polymers in our attempts of condensation in polyphosphoric acid.

The infrared absorption spectra of polybenzimidazoles derived from 3,4,3′,4′-tetraaminodiphenylmethane and the spectrum of the model compound 2,2′-dimethyl-5,5′-bis-benzimidazole-methane showed strong absorption bands at 1630 cm^{-1} and 800 cm^{-1}, characteristic to the benzimidazole nucleus. The polyalkylenebenzimidazoles also showed a doublet band at 2950—2850 cm^{-1} due to the stretching of methylene group.

---

[19] V. V. Korshak, I. F. Manuchyarova, A. A. Izyneev and T. M. Frunze, *Vysokomol. Soedineniya*, **8**, 777 (1966).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 715 – 719 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 721 – 725 (1967)

BEITRAG ZUM STUDIUM DES VERDAMPFENS VON HARNSTOFFLÖSUNGEN. II

Z. GROPŞIANU, D. KOHN und A. IOVI
Fakultät für industrielle Chemie, Timişoara, str. Bocşei, 6

Eingegangen am 17. Oktober 1966

Es wurde die Biuretbildung bei konzentrierten wäßrigen oder methanolischen Harnstofflösungen in Abhängigkeit zur Siedezeit, zum Harnstoffgehalt und zur Heizflächenbelastung quantitativ untersucht.

Bei der Synthese von Harnstoff erhält man verdünnte (wäßrige oder methanolische) Lösungen, die, um ein festes oder körniges Produkt zu erhalten, verdampft werden müssen.

Bei der Konzentrierung der wäßrigen Lösungen finden sekundäre Hydrolyse-Prozesse des Harnstoffs unter Bildung von Biuret bzw. Cyanursäure[1, 2] statt :

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightleftarrows 2NH_3 + CO_2 \qquad (I)$$

$$2CO(NH_2)_2 \rightleftarrows NH_2{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH_2 + NH_3 \qquad (II)$$

$$3CO(NH_2)_2 \rightleftarrows (CONH)_3 + 3NH_3 \qquad (III)$$

Die Cyanursäure (Reaktion III) bildet sich nur in sehr kleinen praktisch vernachlässigbaren Quantitäten. Das einzige, wegen seiner Giftwirkung auf die Pflanzen[3-5] unerwünschte Produkt ist das Biuret. Aus diesem Grund wird für die verschiedenen Harnstoffsorten ein Höchstgehalt an Biuret im Endprodukt zugelassen (körniger, kristallisierter und Spezial-Harnstoff [2]).

Um ein Produkt mit möglichst geringem Gehalt an Biuret zu erhalten, wurde die Möglichkeit einer Verbesserung des technologischen Verdampfungsprozesses der Harnstofflösungen [3, 6, 7] bzw. der Entfernung des Biurets aus dem festen Produkt untersucht.[8, 9] Desgleichen wurden

---

[1] A. T. Zotov, „Mochevina", Goskhimisdat, Moskau, 1965.

[2] V. I. Zagranichinyi und N. N. Goldberg, *Khim. Prom.*, **1962**, 166.

[3] K. Novak, J. Wiljinska und S. Nikiel, *Chemik*, **16**, 189 (1963).

[4] Tamotsu Ogata, *Mem. Ehime Univ. Sect. IV*, **8**, 449, (1962); *Chem. Abstr.*, **60**, 2290 (1964).

[5] H. H. Mayr und S. Barbier, *Z. Pflanzenernähr*, **102.**, 107 (1963).

[6] Stamicarbon N. V., Fr. Pat. 1336649, Aug. 30, 1963; *Chem. Abstr.*, **60**, 2795 (1964).

[7] N. N. Goldberg, *Zhur. Vsesoyuz. Khim. obshch. im. D. I. Mendeleeva*, **6**, 49 (1961).

[8] U. Zardi (Montecatini Soc. Gen. per l'industria mineraria e chimica), Fr. Pat. 1339449, 1963; *Chem. Abstr.*, **60**, 4016 (1964).

[9] Stamicarbon N. V., Fr. Pat. 1335801, Aug. 23, 1963; *Chem. Abstr.*, **60**, 2794 (1964).

Untersuchungen über die Bildung von Biuret bei der Erwärmung von festem Harnstoff[10] und wäßrigen Harnstofflösungen[11, 12] unternommen. Die Bedingungen unter denen der Einfluß der Parameter (Temperatur, Zeit, usw.) untersucht wurde, unterschieden sich aber von jenen, die beim Verdampfungsprozeß auftreten.

Aus diesem Grunde werden in der vorliegenden Arbeit die Bedingungen der zeitlichen Bildung des Biurets bei dem Verdampfen siedender wäßriger Harnstofflösungen, für verschiedene Konzentrationen und Heizflächenbelastungen untersucht.

Die Versuche wurden mit Hilfe einer Vorrichtung durchgeführt, in welcher die Erwärmung der Harnstofflösungen mittels eines Rohres erreicht wurde, das in den Stromkreis eines Umspanners eingeführt war. Der röhrenförmige Heizkörper wurde aus nichtrostendem Stahl mit einem äußeren Durchmesser von 9,9 mm und einer Wandstärke von 0,5 mm hergestellt, wobei seine Heizfläche $1{,}439 \times 10^{-3}$ m^2 war. Die Röhrenenden wurden in die kupfernen Anschlußklemmen eingeführt. Unter diesen Bedingungen siedet die Lösung vermittels einer Metallwand, deren Temperatur höher als die Siedetemperatur der Lösung von einer gegebenen Konzentration ist. Die Heizflächenbelastung dagegen kann verstellt werden und wird aus den elektrischen Daten berechnet.

Die Lösungen von einer bestimmten Konzentration wurden durch unmittelbare Auflösung des Harnstoffs in der Vorrichtung, bei einer Temperatur unter 80° erhalten, wodurch die Bildung von Biuret vermieden wurde. Von Zeit zu Zeit wurden bei Siedetemperatur Proben entnommen und deren Biuretgehalt bestimmt. Die Analysen wurden mit Hilfe eines Spektralphotometers VSU-1 Carl Zeiss Jena, bei einer Wellenlänge von 260 mμ durchgeführt.[13] Die Methode gründet sich auf die Bildung des rötlichgelb gefärbten Nickel-Biuret-Komplexes[3, 13]:

Aus den Untersuchungen über die methanolischen Harnstofflösungen wurde festgestellt, daß nach 2stündigem Sieden der Lösung, sogar bei einer Heizflächenbelastung von 220 000 kcal/m²h sich kein Biuret bildet.

Bei den wäßrigen Lösungen wurde der Einfluß der Siededauer, der Konzentration der Lösung und der Heizflächenbelastung auf die Bildung von Biuret verfolgt.

Die Versuchsergebnisse sind in den Abbildungen 1—8 dargestellt.

In den Abbildungen 1—3 wird die Abhängigkeit des Biuretgehalts gegen die Siedezeit bei konstanten Heizflächenbelastungen für verschiedene Konzentrationen der wäßrigen Harnstofflösungen veranschaulicht. Es ist ersichtlich, daß gleichzeitig mit dem Zunehmen der Siedezeit bei derselben Heizflächenbelastung und Konzentration der Biuretgehalt umso mehr ansteigt, je größer die Konzentration der Lösung ist.

---

[10] C. Rodemann und E. Riesengeld, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 63 (1958).

[11] R. C. Shen, *J. Agric. Food Chem.*, **7**, 762 (1959).

[12] J. Sverak, *Z. analyt. Chem.*, **169**, 178 (1959).

[13] G. Ostrogovich und R. Bacaloglu, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Baza Cercetări Şti., Timişoara*, **7**, 277 (1960).

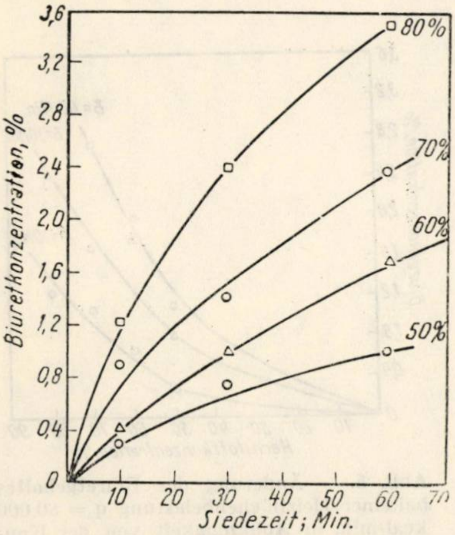


Abb. 1. — Änderung des Biuretgehaltes bei einer Heizflächenbelastung q = 60 000 kcal/m²h, in Abhängigkeit von der Siedezeit, für verschiedene Konzentrationen der wäßrigen Harnstofflösungen.

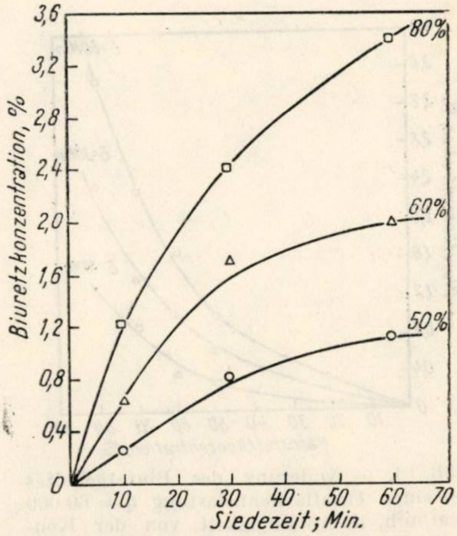


Abb. 2. — Änderung des Biuretgehaltes bei einer Heizflächenbelastung q = 80 000 kcal/m²h, in Abhängigkeit von der Siedezeit, für verschiedene Konzentrationen der wäßrigen Harnstofflösungen.

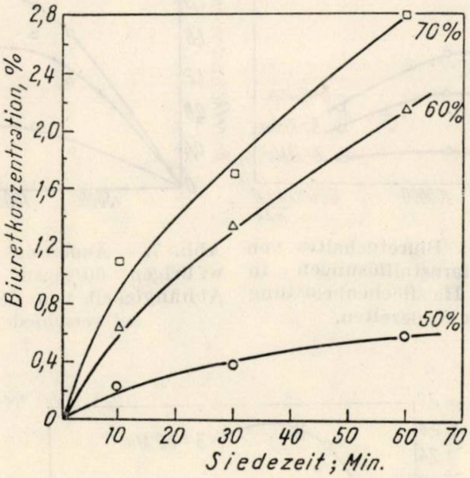


Abb. 3. — Änderung des Biuretgehaltes bei einer Heizflächenbelastung q = 140 000 kcal/m²h, in Abhängigkeit von der Siedezeit, für verschiedene Konzentrationen der wäßrigen Harnstofflösungen.

Aus den Abbildungen 4 und 5, in welchen der Biuretgehalt in Abhängigkeit von der Konzentration der wäßrigen Harnstofflösungen bei gleicher Heizflächenbelastung und verschiedenen Siedezeiten angegeben ist, ergibt sich, daß bei zunehmender Konzentration und gleichen Siedezeiten der Biuretgehalt umso mehr ansteigt, je länger die Siedezeit ist.

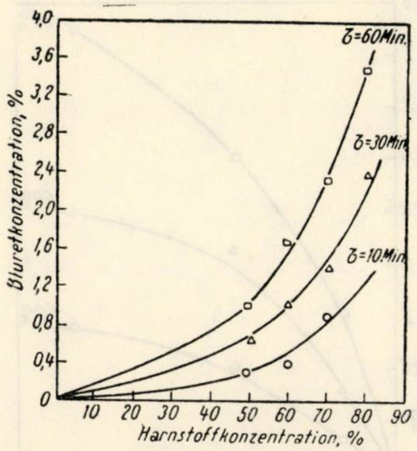


Abb. 4. — Änderung des Biuretgehaltes bei einer Heizflächenbelastung $q = 60\,000$ kcal/m^{2}h, in Abhängigkeit von der Konzentration der wäßrigen Harnstofflösungen für verschiedene Siedezeiten.

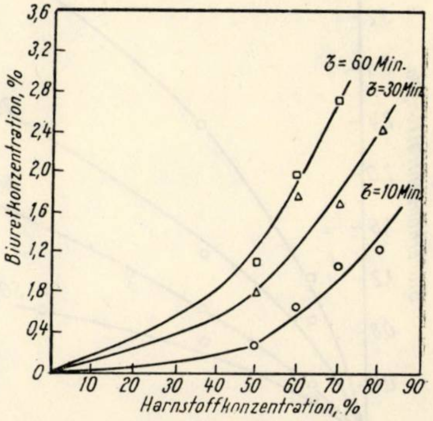


Abb. 5. — Änderung des Biuretgehaltes bei einer Heizflächenbelastung $q = 80\,000$ kcal/m^{2}h, in Abhängigkeit von der Konzentration der wäßrigen Harnstofflösungen für verschiedene Siedezeiten.

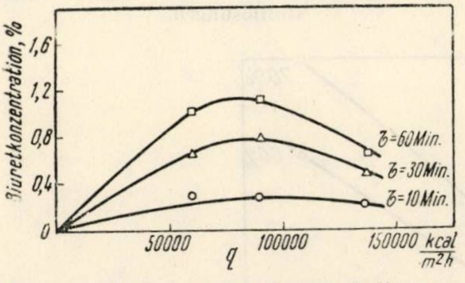


Abb. 6. — Änderung des Biuretgehaltes von wäßrigen 50 %igen Harnstofflösungen in Abhängigkeit von der Heizflächenbelastung bei verschiedenen Siedezeiten.

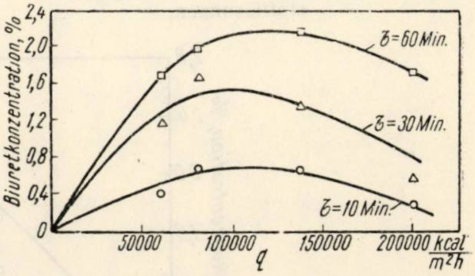


Abb. 7. — Änderung des Biuretgehaltes von wäßrigen 60 %igen Harnstofflösungen in Abhängigkeit von der Heizflächenbelastung bei verschiedenen Siedezeiten.

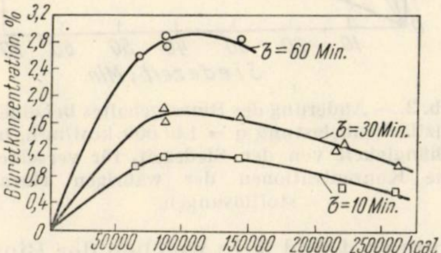


Abb. 8. — Änderung des Biuretgehaltes von wäßrigen 70 %igen Harnstofflösungen in Abhängigkeit von der Heizflächenbelastung bei verschiedenen Siedezeiten.

Untersucht man den Einfluß der Heizflächenbelastung auf den Biuretgehalt bei gleicher Konzentration der wäßrigen Harnstofflösungen und verschiedenen Siedezeiten (Abb. 6—8), so stellt man fest, daß mit zunehmender Heizflächenbelastung, der Biuretgehalt zuerst bis zu einem Höchstwert ansteigt und dann abnimmt. Dieser, bei einer Siedezeit von 10 Minuten weniger ausgeprägte Effekt wird mit dem Ansteigen der Siedezeit bedeutender.

Diese Erscheinung kann durch die Annahme erklärt werden, daß sich ein bedeutender Teil des Biurets durch unmittelbaren Kontakt der Lösung mit der heißen Oberfläche bildet deren Temperatur höher ist als der Sp der Lösung und der restliche Teil in der Flüssigkeitsmasse, die sich bei einer Temperatur befindet, wo Biuret ebenfalls entstehen kann. Andererseits entstehen, gemäß den vorhandenen Literaturangaben[14] über den Mechanismus des Siedeprozesses, die Dampfblasen an den aktiven Zentren, wobei deren Dichte mit ansteigender Heizflächenbelastung bzw. mit der Temperatur der heißen Oberfläche zunimmt. Folglich wird die Lösung von einer gegebenen Konzentration mit der heißen Oberfläche in einen immer geringer werdenden Kontakt gelangen. Bei kleinen Belastungen dagegen hat das Ansteigen der Wandtemperatur einen größeren Einfluß als die Verminderung des Kontaktes der Lösung mit der Heizfläche und folglich nimmt der Biuretgehalt zu. Wird die Heizflächenbelastung weiter erhöht, nimmt der Kontakt der Lösung mit der Heizfläche bedeutend ab, obgleich deren Temperatur ansteigt, was die Bildung des Biurets in kleineren Mengen zur Folge hat.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Es wurde die Bildung von Biuret aus Harnstoff bei der Konzentrierung von dessen wäßrigen und methanolischen Lösungen untersucht. Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, daß mit dem Zunehmen der Siedezeit und der Konzentration der wäßrigen Harnstofflösungen auch deren Biuretgehalt ansteigt.

Die entstandene Biuretmenge hängt von der Heizflächenbelastung ab und hat bei einem bestimmten Wert ein Maximum.

Beim Verdampfen der methanolischen Harnstofflösungen wird die Bildung von Biuret mit den in der vorliegenden Arbeit angewendeten analytischen Hilfsmitteln, in nachweisbaren Mengen nicht festgestellt.

---

[14] E. J. Nesis, *Uspekhi fiz. Nauk*, **87**, 615 (1965).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 727 – 730 (1967)

MEMBRANE POTENTIALS WITH ION-EXCHANGE MEMBRANES. II

GRAPHITE OXIDE CATION-EXCHANGE MEMBRANE

FLORICA BĂRBULESCU, VIORICA PETRESCU and J. PĂUN

Laboratory of Physical Chemistry, Bucharest University, Bd. Republicii, 13

Received October 14, 1966

Measurements have been carried out on the membrane potential of a cation-exchange membrane, obtained with different sorts of Romanian graphite, using solutions of different electrolytes. The results give some indication on the quality of the graphites.

In recent years a considerable attention has been paid to the transport phenomena in membranes. Authoritative publications on the subjects appeared in the last decade. [1-6] Very recently Laksminarayanaiah [7] presented a comprehensive review containing a theoretical discussion on the transport phenomena in artificial membranes.

Michaelis' supposition [3] that the appearance of the membrane potential is due to the variation of ion mobility in the membrane as compared to that of free solutions, was accepted in the last decade by Graydon and Stewart.[9] They consider that the water transference is in many cases, the main cause of the difference between the theoretical, E_t and experimental, E_{exp} value of the membrane potential.

Contrary to Michaelis' supposition, Meyer, Sievers [10] and Torell [11] assume that the appearance of the membrane potential is due to the influence of the concentration of fixed ions (selectivity constant). Bărbulescu [12] did introduce in the expression of the membrane potential a corrective factor called "membrane factor".

---

[1] W. E. Clarke and D. Nachmansohn, "Ion Transport across Membranes", Acad. Press. Inc. N.Y., 1954.

[2] *Discuss. Faraday Soc.*, **21** (1956)

[3] B. N. Lascorin, "Ion exchange membranes and their use", Moscow, 1961.

[4] F. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill Book Co. Inc., N.Y., 1962.

[5] R. Grissbach, "The theory and practice of ion exchange", Moscow, 1963.

[6] R. Schlögl, "Stofftransport durch Membrane", Farmstadt, 1964; *Ber. Busenges. physik. Chem.*, **70**, 400 (1966).

[7] N. Laksminarayanaiah, *Chem. Rev.*, **65**, 491 (1965).

[8] L. Michaelis, *Naturwiss.*, **14**, 33 (1926); *Kolloid-Z.*, **62**, 2 (1933).

[9] W. Graydon and R. Stewart, *J. Phys. Chem.*, **59**, 86 (1955).

[10] K. Meyer and J. Sievers, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 649 (1936).

[11] T. Torell, *Science*, **81**, 491 (1935).

[12] N. Bărbulescu, *Kolloid-Z.*, **99**, 78 (1942).

According to Meyer-Sivers' and Torell's theory the membrane potential E_M, is the sum of the Donnan's total potential and of the Henderson's diffusion potential E_D :

$$E_M = E_D + E_H$$

$$E_M = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \mathrm{u} \left[\ln \frac{\sqrt{4a_2^2 + A_2} + Au}{\sqrt{4a_1^2 + A^2} + Au} + \frac{1}{2} \ln \frac{(\sqrt{4a_2^2 + A^2} - A)(\sqrt{Aa_1^2 + A^2} + A)}{(4a_1^2 + A^2 - A)(\sqrt{4a_2^2 + A^2} + A)} \right].$$

(A being the selectivity constant) which in the case $A \to \infty$ that is when $A \gg a_1, a_2$ becomes :

$$E_M = -\frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_2}{a_1} \tag{1}$$

which is the expression of the membrane potential and represents the value of the potential of a concentration cell without transference, but with reverse sign.

Practically, when $\frac{A}{a} > 10$, the variation of the membrane potential as a function of the solutions activity $E_M = f(a)$, is a straight line of a certain slope (fig. 1).

Kortüm [13] and Darmois [14] considering the osmotic work, obtained for very dilute solutions the expression :

$$E = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \log \frac{a_+^{\mathrm{II}}}{a_+^{\mathrm{I}}}$$

which is identic with relation (1).

In a previous paper [15] we have used an artificial cation-exchange membrane of graphite oxide. This research was undertaken in order to examine the properties of some more artificial membranes obtained from different sorts of Romanian natural and synthetic graphite.

EXPERIMENTAL

For the preparation of the cation-exchange membranes, we have used the following sorts of graphite : Romanian natural graphite, synthetic graphite manufactured by CARBOCHIM, Cluj and natural graphite of Bavaria.

Membrane preparation. The ion-exchange membranes have been obtained by oxidation of the graphite (using Staudenmaier method [16] with a mixture of conc. H_2SO_4, conc. HNO_3 and $KClO_3$. If needed, the oxidation should be repeated twice or three times. The obtained graphite oxide was washed until the solution reached a pH $\approx$ 5. In this manner we have obtained a fine suspension ; by evaporating at room temperature, thin foils of graphite oxide with a certain mechanical resistance and different aspects are formed. Out of these, small portions of circular form are introduced into the measurement cell. The membranes were approximately 0.06 mm thick. Before the measurements, the membranes were kept for six days in a 0.01 M KCl solution, in order to avoid the asymmetrical potential.

---

[13] G. Körtum, "Lehrbuch der Elektrochemie" Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1954.

[14] E. Darmois and G. Darmois, "Electrochimie Théorique", Masson, Paris, 1960, p 192.

[15] F. Bărbulescu and J. Păun, *Anal. Univ. Buc.*, **30**, 35 (1961).

[16] L. Staudenmaier, *Ber. dtsch. chem. Ges* : **31**, 1481 (1899)

Membrane potential measurements. For the measuring of the membrane potential we have used a cell of the following type :

calomel electrode	reference solution	membrane	measurement solution	calomel electrode

During the measurements, the subsequent following conditions were observed :

a) by allowing the solution to flow down on the two opposite faces of the membrane, both sides were continuously washed,

b) we maintained on both surfaces of the membrane the same hydrostatic pressure,

c) a certain flowing speed, has been chosen when the value of the membrane potential was maintained constant.

The electromotive force of the cell was measured by a compensation method, using a potentiometer of the type PPTY-1 and a galvanometer of a sensitivity of 5.2×10^{-9} Amp/div. The electromotive force is increasing at the beginning and reaches a value which is kept constant for approximately 30 minutes. This is the membrane potential value.

RESULTS AND DISCUSSIONS

From all sorts of graphite, only some of them have allowed to obtain good membranes.

The natural Romanian graphite from "Izvorul Fîntînii" and "Valea Olteţului", permitted to get after one oxidation only, fine, gray coloured crystals with high swelling capacity. The natural Romanian graphite from "Baia de Arieş" and the synthetic graphite were not proper to yield graphite-oxide membrane ; even after three oxidations, the aspect of the graphite powder remained unchanged. After evaporation of the suspension, the obtained layer was breakable.

For the membrane potential measurements we have used the following electrolytes : HCl, KCl, NH_4Cl, $AlCl_3$ and NaCl, in a concentration ranging from 10^{-1} N to 10^{-4} N. The experimental values obtained for the membrane potential are listed in table 1.

Table 1

The values of the measured membrane potentials*

Natural Romanian graphite	Electrolyte	Concentration of the measured solution **		
		10^{-1} N	10^{-3} N	10^{-4} N
76 T Izvorul Fîntînii Zone V	KCl HCl $AlCl_3$	87.6 89.6 65.3	96.0 82.7 80.0	81.0 85.3 72.4
200 D Valea Olteţului Negovanu zone	KCl NaCl HCl	89.6 — 87.9	87.9 87.9 87.9	93.9 87.9 87.9
38 T Vale Cujba Zone VI	KCl NaCl HCl	91.3 — 98.6	96.7 98.2 82.7	94.8 94.8 81.0
Graphite of Bavaria	NH_4Cl	77.2	82.7	80

* The values indicate the deviations from the theoretical values.

** Concentration of the reference solution : 10^{-2} N

One can see that values corresponding to the membranes obtained from natural graphites are near the theoretical values calculated by the relation :

$$E = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

which means that these cation-exchange membranes have an appreciable value of the selectivity constant ($A \gg a$). As shown before, from the plot of the function, $E_M = f\,(\log a)$, for high values of the selectivity constant, according to Meyer and Torell theory, one obtains a straight line (fig. 1).

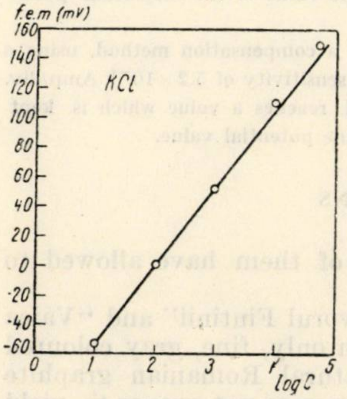


Fig. 1. — The variation of the membrane potential with concentration of the measurement solution (conc. of reference solution : 10^{-2} N).

The results we obtained with the graphite of the 38 T type were near to those indicated by Clauss [17] for the graphite-oxide membrane prepared from Ceylon graphite (known as a top quality graphite, with a high degree of crystallinity) as well as by Graydon and Stewart [9] for membranes of polystyrensulfonic type.

For the membrane potential measurements with membranes obtained from Romanian graphite of the 200 D and 38 T type, we could also use NaCl solutions. This is not in agreement with A. Clauss' paper who pointed out that he could not measure the membrane potential with NaCl solutions, owing to the immediate disintegration of the membrane, when introduced into the solution.

As shown in a previous paper, [15] we have also observed in the present case that with the synthetic graphites and some natural Romanian sorts of graphites we could not obtain membranes. This is due to the very low degree of crystallinity of these graphites.

Acknowledgment. The authors wish to thank Professor Ianovici for kindly supplying all the sorts of Romanian graphites.

---

[17] A. Clauss, *Z. Elektrochem.*, **61**, 1284 (1957).

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 731 – 736 (1967)

LA CORROSION INTERGRANULAIRE DES ALLIAGES DE Al – 5Mg et Al – 4Cu

O. RADOVICI et G. KOVÁCS

Institut de Chimie Physique, Bucarest, str. Galaţi, 31

Reçu le novembre 1966

On a étudié le comportement des alliages de Al – 5Mg et Al–4Cu dans les solutions de 0,1 *n* NaCl ; 0,1 *n* $NaCl + 3$ g/l H_2O_2 à 25°, 50°, 75° et 95° par la méthode potentiostatique. On a constaté que les alliages respectifs sont sensibles à la corrosion intergranulaire dans une faible mesure. Le domaine de passivité de ces alliages est réduit et la dissolution anodique survient à des potentiels relativement bas.

INTRODUCTION

Les métaux et les alliages sont constitués en général d'agglomérations de cristaux individuels orientés différemment. À la limite entre ces cristaux, ou plus éxactement ces grains, les réticules cristallins d'orientations différentes, unissent aussi des zones d'une structure moins parfaite, conférant des propriétés qui dépendent des orientations relatives des grains adjoints.

Les quantités infimes des impuretés de la solution solide du métal ou de l'alliage se séparent aux limites entre les grains [1].

Ainsi comme un résultat des imperfections structurelles, la composition chimique et par conséquent les propriétés électrochimiques et la résistance à la corrosion à la limite de grains sont très différentes de celles de l'intérieur des grains.

Dans le cas des alliages de Al avec Mg et Al avec du cuivre les phases intermétalliques α et β dans le cas du Mg, et α dans le cas du cuivre, se précipitent entre les limites des grains.[2] Le degré de précipitation dépend de la composition chimique des alliages et du traitement thermique auquel ils ont été soumis (respectivement du vieillissement de l'alliage).

L'alliage en contact avec une solution de NaCl, l'eau de mer, etc.[3] subit une corrosion intergranulaire, due à la dissolution du composé intermétallique. On peut expliquer le mécanisme par la différence de potentiel d'électrode des composants de l'alliage respectif [4] comme on peut le voir au tableau 1.

---

[1] D. McLean, ,,« Grain Boundaries » in Metals", Oxford, The Clarendon Press, 1957.

[2] C. I. Smithells, « Metals reference book », T,1. Butterworths Sci. Publ., Londres, 1955.

[3] I. Class, *Werkstoffe und Korrosion* **16**, 277 (1965).

[4] « Metals Handbook », Published by ASM, Metals Parc, Ohio, 1961.

Tableau 1

Potentiel d'électrode de la solution solide de Al et des constituants [α]

Solution solide	Constituants	V
(Mg – Al)	Mg_5Al_5	–1,24
(Al – Mg)	5 % Mg	–0,88
Al	99,95 %	–0,85
(Al – Cu)	2 % Cu	–0,75
(Al – Cu)	Cu Al_2	–0,73
(Al – Cu)	4 % Cu	–0,69

[α] Potentiel donné en rapport d'une électrode de calomel en sol. 1 *n* NaCl + 0,3 % H_2O_2.

Dans les alliages avec du magnésium, le précipité intermétallique se dissout anodiquement, tandis que le reste du métal devient cathode. La sensibilité de l'alliage à la corrosion intergranulaire dépend beaucoup de la teneur en Mg.

Pour les alliages similaires de différentes teneurs en M_g, au même traitement thermique, [5] le degré de localisation du précipité intermétallique est proportionnel à la teneur en Mg allié :

Insensibles : Mg $<$ 2,7 %, non précipitation de la phase α et β aux limites entre les grains ;

Mg $\geqslant$ 8 %, distribution uniforme de la phase intermétallique dans tout le contenu de l'alliage de sorte qu'il n'existe pas de différence de potentiel entre la limite des grains et les grains.

Faiblement sensibles : 2,7 $<$ Mg $\ll$ 8 %, précipitation incomplète ou plus faible, que le numéro maximum de limites des grains.

Mg $>$ 8 %, les limites des grains sont « saturées » par la phase intermétallique et les mêmes précipités sont aussi présents dans les grains.

Normalement sensibles : 2,7 $\leqslant$ Mg $<$ 8 % précipitation à toutes les limites des grains, mais sans la « saturation » du niveau.

Fortement sensibles : Mg 8 % limites de grains « saturées » avec la phase intermétallique, mais sans précipitation dans les grains.

Dans ce travail on a étudié à l'aide de la méthode potentiostatique [6] le comportement de l'alliage Al–5Mg et Al–4Cu dans les solutions de NaCl, en absence et en présence de H_2O_2.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les électrodes

On a utilisé une électrode en forme de barre couverte d'une laque de résine synthétique, qui isole parfaitement le métal de la solution, laissant libre seulement une surface contrôlée (1 cm²).

---

[5] W. J. Vance, *J. Appl. Chem.*, **8**, 18 (1958).

[6] M. Pourbaix et F. Vandervelden, *Corrosion et anticorrosion*, **9**, 341 (1961).

La composition des alliages est donnée dans le tableau 2. Les alliages ont éte préparés dans les laboratoires des Alliages légers de l'Institut de recherches métallurgiques.

Tableau 2

La composition des alliages

Alliages	Composition %					
	Al	Mg	Cu	Si	Fe	Cr
Al – 5 Mg	91,65	4,90	—	—	0,20	0,15
Al – 4 Cu	95,41	—	4,18	0,30	0,11	—

Les électrodes ont été polies mécaniquement.

On a effectué les déterminations sur des électrodes avec et sans traitement thermique ; on a effectué le traitement thermique par chauffage à 480°, pendant 2 heures, et refroidissement rapide dans l'eau.

Les mesures électrochimiques

L'électrode est introduite dans une cellule chauffée avec une résistance ; le chauffage est contrôlé au moyen d'un thermomètre de contrôle et réglé avec le thermomètre de contact. On a travaillé à 25°, 50°, 75° et 95°.

Le schéma électrique de l'installation est donné sur la figure 1.

On a tracé des courbes de polarisation par voie potentiostatique en utilisant la méthode quasistationnaire.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

On a étudié le comportement de l'alliage Al—6Mg en solution de NaCl 0,1 *n*, NaCl 0,1 *n* + 3 g/l H_2O_2 et de l'alliage Al—4Cu en NaCl 0,1 et en NaCl 0,1 *n* + 3 g/l H_2O_2.

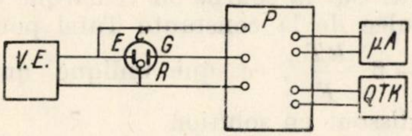


Fig. 1. — Le schéma électrique de l'installation : *V.E.*, voltmètre électronique ; *C*, cellule ; *E*, électrode de travail ; *G*, électrode auxiliaire ; *R*, électrode de référence ; *P*, potentiostat ; *A*, microampèremètre ; *QTK*, potentiomètre.

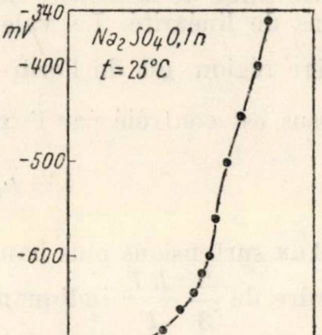


Fig. 2. — La courbe de polarisation anodique de l'alliage dans la solution de Na_2SO_4.

On a aussi effectué une détermination dans une solution de Na_2SO_4 0,1 *n* (fig. 2) qui ne présente aucune attaque intergranulaire sur l'alliage étudié.

Les figures 3 et 4 représentent les courbes de polarisation des alliages de Al—5 Mg en solution de NaCl 0,1 *n* à différentes températures. Aucune des courbes ne présente la transition typique active-passive vers une croissance de la polarisation anodique, ce qui signifie que les ions de Cl^- pénétrant dans le film d'oxyde, ce dernier n'assure plus la protection, de sorte que la phase intermétallique est dissoute, de préférence, sous l'action du courant anodique.[7]

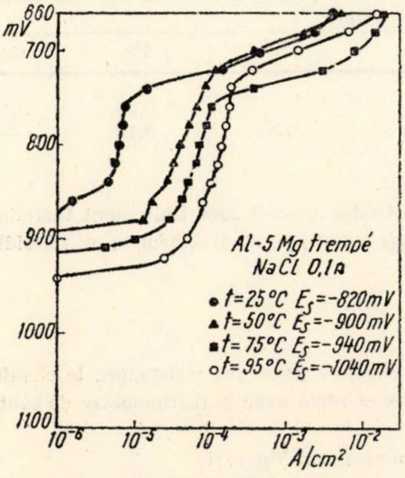


Fig. 3. — Les courbes de polarisation de l'alliage Al — 5Mg trempé dans la solution de NaCl 0,1 *n*.

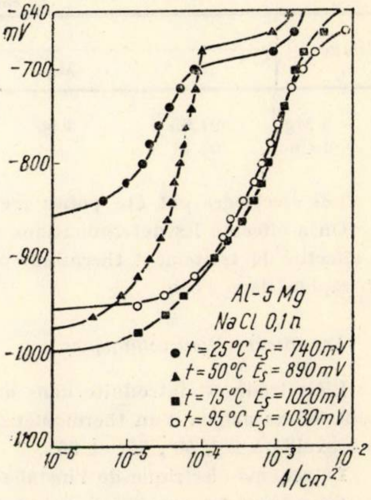


Fig. 4. — Les courbes de polarisation de l'alliage Al — 5Mg dans la solution de NaCl 0,1 *n*.

Cela explique pourquoi la courbe de polarisation montre une croissance continue de la densité de courant. Sur la courbe on remarque deux portions de linéarité. La valeur calculée de la constante Tafel pour la première région est de l'ordre de $3 - 6 \dfrac{RT}{F}$, ce qui indique que le processus est contrôlé par l'oxygène dissout en solution

$$i = k_1 \, [O_2] \exp \frac{\alpha n F}{RT} \eta$$

Aux surtensions plus hautes, la valeur de la constante Tafel devient de l'ordre de $\dfrac{2}{3} \dfrac{RT}{F}$ indiquant la participation des ions Cl^- à la réaction de dissolution du métal. L'expression cinétique respective de ce processus est donnée par l'équation :

$$i = k_2 \, [Cl^-] \exp \frac{\alpha n F}{RT} \eta$$

où les signes ont la signification connue de la cinétique électrochimique.

---

[7] F. C. H. Sprindler, *Z. Metallkunde*, **50**, 574 (1959).

L'existence de ces deux pentes Tafel dans les courbes de polarisation nous suggère que le processus de corrosion intergranulaire de l'alliage Al — 5Mg apparaît à la deuxième région de potentiel, dans le diagramme courant-potentiel.

Dans des solutions contenant H_2O_2, il existe une tendance plus accentuée pour la formation du film d'oxyde, comme on peut le remarquer sur les figures 5 et 6, qui représentent les courbes de polarisation anodique de l'alliage Al—5Mg trempé et non trempé. La tendance de passivation est montrée par la variation oscillatoire du courant en fonction de la tension appliquée.

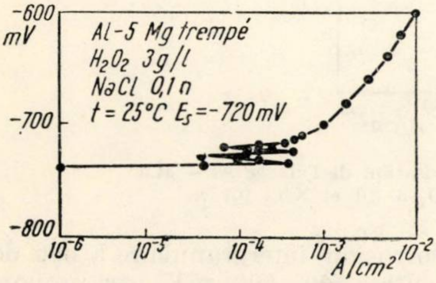


Fig. 5. — Les courbes de polarisation de l'alliage Al — 5Mg trempé dans la solution de H_2O_2 3 g/l et NaCl 0,1 *n*.

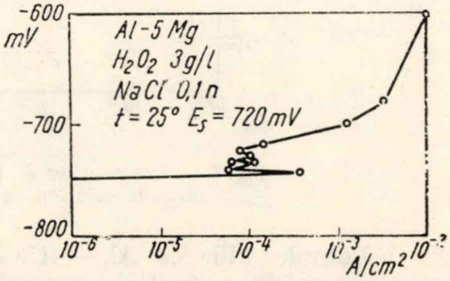


Fig. 6. — Les courbes de polarisation de l'alliage Al — 5Mg dans la solution de H_2O_2 3 g/l et NaCl 0,1 *n*.

On remarque que les phénomènes oscillants ont eu lieu dans un domaine de transpassivité correspondant à la corrosion intergranulaire.

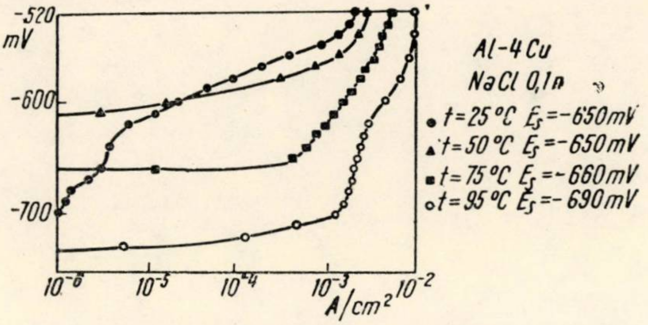


Fig. 7. — Les courbes de polarisation de l'alliage Al — 4Cu dans la solution de NaCl 0,1 *n*.

Les courbes de polarisation pour les alliages Al — 4Cu dans la solution de NaCl ont une forme analogue à celles des alliages Al — 5Mg, mais on remarque que le potentiel stationnaire est augmenté par rapport aux alliages Al — 5Mg (fig. 7).

Pour l'alliage Al — 4Cu dans les solutions de H_2O_2 on ne remarque pas les phénomènes oscillants dus à la tendance de passivation de la surface.

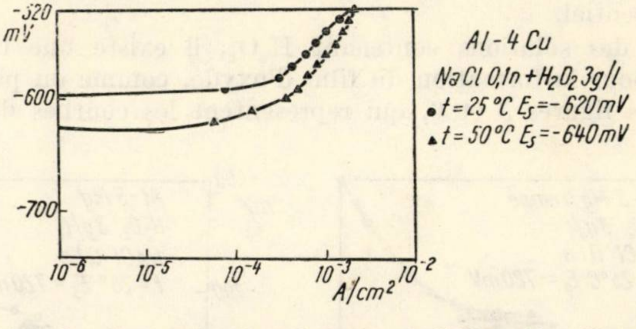


Fig. 8. — Les courbes de polarisation de l'alliage Al — 4Cu dans la solution de H_2O_2 3 g/l et NaCl 0,1 *n*.

Pour les alliages Al — 4Cu la corrosion intergranulaire a lieu dans une région du potentiel, comprise entre 500—600 mV par rapport à l'électrode de calomel, valeur égale à celle des alliages de Al — 5Mg.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 737 – 742 (1967)

REDOXREAKTIONEN DER KOMPLEXEN OXALATE EINIGER DREIWERTIGER ÜBERGANGSMETALLE. I

TRIOXALATIONEN

I. G. MURGULESCU, T. ONCESCU und Z. SIMON

vom Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Bukarest, Bd. Republicii, 13 und vom Chemischen Forschungszentrum, Timişoara, Bd. Mihai Viteazul, 24

Eingegangen am 25. März 1967

Es werden die thermische und photochemische Reaktivität der Redoxreaktionen einiger komplexer Oxalate dreiwertiger Übergangsmetalle besprochen. Das Anwachsen der Redoxreaktivität in der Reihe Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Mn^{3+} fällt mit dem Absinken der polarographischen Redoxpotentiale (korrigiert für einen konstanten Spinzustand), also mit der Elektronenaffinität dieser Ionen zusammen.

1. EINFÜHRUNG UND ÜBERSICHT ÜBER DIE EXPERIMENTELLEN ANGABEN

Die Oxalatokomplexe der Metalle mit mehreren Valenzstufen geben gewöhnlich innere Redoxreaktionen, sowohl bei photochemischer, als auch bei thermischer Anregung. Diese Reaktionen finden im allgemeinen ohne besondere Schwierigkeiten statt, so daß zum Beispiel der Fe(III)-Trioxalatokomplex als chemisches Aktinometer benützt wird. Das Studium dieser Reaktionen begann Vraneck[1] im Jahre 1917. Es wurde von anderen Forschern[2,3] weitergeführt, deren Ergebnisse in einer Übersichtsmitteilung von Krishnamurti und Harris[4] angeführt sind. Derartige Untersuchungen wurden auch in den letzten Jahren fortgesetzt,[5-10] was auf das Interesse an solchen Reaktionen hinweist. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, diese Reaktionen vom theoretischen Standpunkte aus zu erklären.

[1] J. Vraneck, *Z. Elektrochem.*, **23**, 340 (1917).
[2] A. J. Allmand und W. W. Webb, *J. Chem. Soc.*, **1929**, 1518.
[3] I. G. Murgulescu, *Bul. Soc. Ştiinţe, Cluj*, **8**, 193 (1935).
[4] K. V. Krishnamurti und G. M. Harris, *Chem. Revs.* **61**, 213 (1961).
[5] I. G. Murgulescu und T. Oncescu, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, **214**, 238 (1960).
[6] I. G. Murgulescu und T. Oncescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 3 (1965).
[7] G. B. Porter, J. G. W. Doering und S. Karanka, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4027 (1962).
[8] M. Billardon, *J. Chim. phys.*, **61**, 1070 (1964).
[9] C. A. Bunton, J. H. Carter, D. R. Llewelyn, Ch. O'Connor, A. L. Odell und S. S. Jih, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4627.
[10] R. W. Olliff und A. L. Odell, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2417.

Die erste Stufe der Reaktionen ist monomolekular oder vielleicht pseudomonomolekular,[5] wonach eine bimolekulare Redoxreaktion folgt[2]

$$[M^{III}(C_2O_4^{2-})_3]^{3-} \longrightarrow [M^{II}(C_2O_4^{2-})_2]^{2-} + C_2O_4^{\cdot -} \qquad (1)$$

$$[Mn^{III}(C_2O_4^{2-})_3]^{3-} + C_2O_4^{\cdot -} \longrightarrow [M^{II}(C_2O_4^{2-})_2]^{2-} + 2CO_2 + C_2O_4^{2-} \qquad (2a)$$

oder

$$C_2O_4^{\cdot -} \longrightarrow CO_2 + CO_2^{\cdot -}\,; \quad [M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-} + CO_2^{\cdot} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [M^{II}(C_2O_4)_2]^{2-} + CO_2 + C_2O_4^{2-} \qquad (2b)$$

Die zweite Teilreaktion (2a oder 2b) macht die Gesamtreaktion exotherm, auf Kosten der CO_2-Bildung.

Die meisten Angaben beziehen sich auf die komplexen Oxalate der Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+} und Co^{3+}-Ionen. Wenn die Bedingungen nicht zu drastisch sind gibt $Cr(C_2O_4)_3^{3-}$ weder photochemische, noch thermische Redoxreaktion; $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ reagiert nur photochemisch, während $Co(C_2O_4)_3^{3-}$ und $Mn(C_2O_4)_3^{3-}$ sowohl photochemisch, als auch thermisch reagieren,[4] wobei $Mn(C_2O_4)_3^{3-}$ weniger stabil als $Co(C_2O_4)_3^{3-}$ ist. Es existiert kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Redoxreaktion und derjenigen der Ionendissoziation eines Oxalations (Aquatisierung, Isotopenaustausch, Racemisierung). Für die letzteren nimmt die Geschwindigkeit in der Folge:

$$\text{Mn, V, Fe} > \text{Ru} \sim \text{Cr} > \text{Co} > \text{Rh} > \text{Ir}$$

ab, die in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Gang der Kristallfeld-Stabilisierungsenergie[8,10] steht.

In Tabelle 1 ist eine Übersicht über experimentelle Angaben für diese Oxalatokomplexe angegeben, die den Arbeiten[3-20] entnommen wurden.

2. MECHANISMUS DER ELEMENTAREN REAKTIONEN

Nach dem Modell des Ligandenfeldes entspricht die Redoxreaktion dem Sprung eines Elektrons vom $C_2O_4^{2-}$-Liganden auf das zentrale M^{3+}-Kation. Im Elektronenspektrum entspricht diesem Übergang die kurzwellige Charge-Transfer (CTF)-Bande. Die photochemische Reaktion findet aber schon bei längeren Wellenlängen (λ) statt, die eine Umordnung der Elektronen auf den d-Niveaus des zentralen Kations hervorrufen. So ist z.B. für das Eisen(III)-Trioxalat, und das Mangan(III)-Trioxalat die Quantenausbeute $\varphi \approx 0{,}4$ für 500 mμ, wo log ε die Werte 0 bzw. 2 besitzt,[7]

[11] C. Ballhausen, „Ligand Field Theory", Kap. 9, S. 248.

[12] A. Remy „Lehrb. Anorg. Chem.", 1961, S. 170, 267, 338, 359.

[13] „Handbook of Phys. and Chem." II. Bd. Rubber Co. Edit., 37-th Ed., 1957, S. 1633.

[14] H. B. Gray, *J. Chem. Educ.*, **41**, 2 (1964).

[15] H. L. Schläfer, *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, **14**, 65 (1957).

[16] H. L. Schläfer, *Z. Elektrochem.*, **64**, 887 (1960<).

[17] A. W. Adamson und A. H. Sporer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 3865 (1958).

[18] T. B. Copestake und N. Uri, *Proc. Roy. Soc.*, **A 228**, 252 (1955).

[19] J. S. Griffith, „The Theory of Transition. Metal Ions", 1964, Tab. 11, 3 und A. 40.

[20] M. A. Malati und M. W. Raphael, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **28**, 915 (1966).

Tabelle 1

Experimentelle Angaben über Trioxalato-Komplexe

Verbindung	Elektronenstruktur und Niveaus (in K Kayser)	Stabilität $K_{ech}^{25°}$ (log K_{Stab})	Aquatisierung k(sec^{-1}) E(kcal/Mol)	Polarographie $E_{1/2}$ (M^{2+}/M^{3+}) (Volt)	Thermische Redoxreaktion A, k(sec^{-1})	Photochemische Redoxreaktion Quantenausbeute
$V(C_2O_4)_3^{3-}$	$3d^2\ {}^3T_1$ (0) ${}^3T_2$ (16,5) ${}^3T_1$ (23,5)			V^{2+}/V^{3+} : +0,255		
$Cr(C_2O_4)_3^{3-}$	$3d^3\ {}^4A_2$(0) ${}^2E$(14,35) ${}^4T_2$ (17,5) ${}^4T_1$ (24,0) CTF (38,5)	$3{,}36.10^{-6}$	$3{,}9 \times 10^{-2}$ (50°C) E = 22,1 $\Delta S^{\ddagger} = -15$ H+-Katalyse	Cr^2/Cr^{3+} : + 0,41	stabil	stabil φ = 0,016 (Vakuum UV)
$Mn(C_2O_4)_3^{3-}$	$3d^4\ {}^5E$(0) ${}^3T_1$ (9,6) ${}^5T_2$ (20,05)	$1{,}4.10^{-6}$ (19,42)	$2{,}1.10^{-2}$(50°C) E = 22,4 $\Delta S^{\ddagger} = -1$	Mn^{2+}/Mn^{3+} : −1,51	E = 22,5 A = 2.10^{14} k(300°K) = 8.10^{-4}	φ → 0,5(450 mμ) φ = 0,25(600 mμ)
$Fe(C_2O_4)_3^{3-}$	$3d^5\ {}^6A_1$(0) ${}^4T_1$(10,7) ${}^4T_2$ (15,15) ${}^4T_1{}^4E$ (22,1) CTF (35)	$1{,}71.10^{-5}$ (18−24)	Schnell : 95 % in 10 Min. bei 35°C	Fe^{2+}/Fe^{3+} : −0,77	stabil	φ → 0,6(450 mμ) φ → 0(550 mμ)
$Co(C_2O_4)_3^{3-}$	${}^3d^{6\,1}A_1$ (0) ${}^1T_1$ (16,5) ${}^1T_2$ (23,8) CTF (41)	(∼20)	$4{,}38.10^{-4}$ (25°C) E = 34 ; $\Delta S^{\ddagger} = +30$ H+-Katalyse	Co^{+2}/Co^{+3} : −1,82	E = 30,85 A = $1{,}25.10^{17}$ k(300°K) = 4.10^{-6} H+-Katalyse	φ → 0,4(300 mμ) φ → 0(500 mμ) φ = 0,007 (550 mμ)
Rh $(C_2O_4)_3^{3-}$	$4d^6\ {}^1A_1$(0) ${}^3T_2$(19,2)< ${}^1T_1$ (25,1)		langsam		stabil	

$K_{ech}^{25°}$ bezieht sich auf die Dissoziation des ersten $C_2O^{2-}{}_4$-Ions; log K_{stab} auf die Substitution aller $C_2O^{2-}{}_4$- Ionen durch H_2O Moleküle. Die Bezeichnung φ→0,5(450 mμ) bedeutet: die Quantenausbeute steigt mit der Abnahme der Wellenlänge des anregenden Lichtes und erreicht den Maximalwert von φ = 0,5 bei λ = 450 mμ. Die Bezeichnung φ→0(550 m) bedeutet: die Quantenausbeute sinkt auf Null (keine photochemische Reaktion) für Wellenlänge λ = 550 mμ.

$3d^m$ bedeutet m Elektronen auf den 3d-Energieniveaus des zentralen Kations. ${}^nT_1$, ${}^nA_1$ usw. beziehen sich auf die Symmetrie der Elektronenzustände im Ligandenfeld von einer (ungefähr) oktaedrischen Symmetrie (O_h). n = 2 S + 1 ist die Spinmultiplizität des Elektronenzustandes. CTF bedeutet einen Elektronenübergangszustand.

also wo der CTF-Charakter der Absorption nur vergleichsweise gering sein kann. Gemäß dem von Adamson und Sporer[17] vorgeschlagenen allgemeinen Mechanismus für die photochemische Redoxreaktion könnte sich in der ersten Stufe ein $[\mathrm{Co(II)}\,(\mathrm{C_2O_4})_2^{2-}\mathrm{C_2O_4^{\cdot -}}]$-Komplex bilden, der dann ein $\mathrm{C_2O_4^{2-}}$-Radikalion ausstoßen kann. Da, wie oben angedeutet wurde, der der Anregung entsprechende Übergang einen ausgesprochenen dd-Charakter haben muß, kann dieser intermediäre Komplex nur infolge eines strahlungslosen dd → CTF-Übergangs entstehen, der mit anderen strahlungslosen Übergängen in Konkurrenz sein kann.

Zwei energetische Größen sind von Bedeutung für die Redoxreaktionsfähigkeit von Komplexionen: die Energie (bezogen auf das Trioxalation) der Produkte der Reaktion:

$$[\mathrm{M^{III}(C_2O_4)_3}]^{3-} \longrightarrow [\mathrm{M^{II}(C_2O_4)_2}]^{2-} + \mathrm{C_2O_4^{\cdot -}} \qquad (3)$$

und diejenige der Produkte der Reaktion:

$$[\mathrm{M^{III}(C_2O_4)_3}]^{3-} \longrightarrow [\mathrm{M^{III}(C_2O_4)_2}]^{2-} + \mathrm{C_2O_4^{2-}} \qquad (4)$$

Wir wollen die erste als Radikal-Dissoziations-Energie ($\mathrm{E_R}$) benennen, die zweite als Ionen-Dissoziations-Energie ($\mathrm{E_I}$).

Wie es die kinetischen Messungen der thermischen Aquatisierung zeigen (Tabelle 1), ist für den Grundzustand $\mathrm{E_I} \approx 20-30$ kcal/Mol. Es ist schwer vorauszusagen, ob die angeregten dd-Zustände bezüglich der Abspaltung eines $\mathrm{C_2O_4^{2-}}$-Ions stabil sind oder nicht, doch ist im Fall der angeregten Zustände die für strahlungslose Übergänge verfügbare Energie keineswegs größer als hc/λ. λ ist die Wellenlänge des anregenden Lichtes. Darum kann hc/λ statt $\mathrm{E_I}$ des angeregten dd-Zustandes als ein Maß der Wahrscheinlichkeit des dd → CTF strahlungslosen Überganges betrachtet werden.

Wenn die Energie des $\mathrm{M(C_2O_4)_3^{3-}}$-Ions im Grundzustand gleich Null gesetzt wird, kann man durch einen thermodynamischen Kreisprozeß folgende Gleichung für $\mathrm{E_R}$ angeben:

$$\mathrm{E_R} = \mathrm{E_{Ox}^{Aq}(M^{3+})} + \mathrm{E_{1/2}(M^{2+}/M^{3+})} - \mathrm{E_{Ox}^{Aq}(M^{2+})} - \mathrm{E_{1/2}(C_2O_4^{2-})} - \mathrm{E_{zers}(C_2O_4^{\cdot -})} \qquad (5)$$

Hier sind $\mathrm{E_{Ox}^{Aq}(M^{III})}$ und $\mathrm{E_{Ox}^{Aq}(M^{II})}$ die nötigen Energien, um von den Oxalationen zu den Aquoionen zu gelangen, $\mathrm{E_{1/2}(M^{2+}/M^{3+})}$ und $\mathrm{E_{1/2}(C_2O_4^{2-})}$ die Redoxpotentiale der $\mathrm{M^{2+}}$- und $\mathrm{C_2O_4^{2-}}$-Ionen, $\mathrm{E_{zers}}$ die Energie der Reaktion $\mathrm{C_2O_4^{\cdot -}} \longrightarrow \mathrm{CO_2} + \frac{1}{2}\mathrm{C_2O_4^{2-}}$. Wir verfügen nicht über die nötigen thermochemischen Daten, um $\mathrm{E_R}$ berechnen zu können. Die relative Beständigkeit der Oxalatokomplexe (Tabelle 1) deutet daraufhin, daß $\mathrm{E_{Ox}^{Aq}(M^{3+})} - \mathrm{E_{Ox}^{Aq}(M^{2+})}$ sich nicht zu sehr von einem komplexen Ion zu dem anderen verändert; hingegen sind die Reduktionspotentiale $\mathrm{E_{1/2}(M^{2+}/M^{3+})}$ für die verschiedenen $\mathrm{M^{3+}}$-Ionen stark verschieden. Die Elektronenaffinität dieser Ionen wächst demgemäß in der Reihe:

$$\mathrm{Cr^{3+}} < \mathrm{V^{3+}} < \mathrm{Fe^{3}} < \mathrm{Mn^{3+}} < \mathrm{Co^{3+}}, \qquad (6)$$

und die $\mathrm{E_R}$-Energie nimmt in derselben Richtung ab.

Die Fähigkeit für innere Redoxreaktionen wird durch die relative Lage der E_R- und E_I-Energien bestimmt. Drei Möglichkeiten sind dabei zu unterscheiden:

1 E_R ist größer als E_I, genauer gesagt hc/λ, für die ersten angeregten Zustände. Das Trioxalation ist sowohl photochemisch als auch thermisch beständig — Fall des $Cr(C_2O_4)_3^{3-}$-Ions.

2 E_R befindet sich zwischen E_I (genauer hc/λ) für die angeregten elektronischen Zustände und derjenigen des Grundzustandes. Das Trioxalation reagiert nur photochemisch — Fall des $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$-Ions.

3 E_R befindet sich unter der E_I-Energie des Grundzustandes. Das Trioxalation reagiert sowohl thermisch, als auch photochemisch – Fall der $Mn(C_2O_4)_3^{3-}$- und $Co(C_2O_4)_3^{3-}$-Ionen.

In Abb. 1 sind diese drei Möglichkeiten schematisch wiedergegeben.

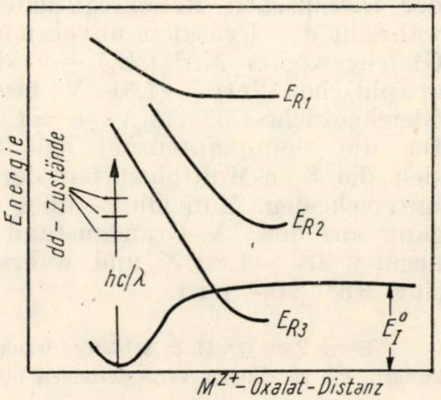


Abb. 1

Diese drei Möglichkeiten müßten im allgemeinen für die inneren Redoxreaktionen vom Typus:

$$(A)\ M^{+z}L^{y} \longrightarrow (A)\ M^{+z-1}\,L^{y+1} \qquad (7)$$

gelten. M^{z+} bedeutet das z-wertige Zentralion, L^y den Elektronendonator-Liganden und (A) die anderen Liganden. Wenn ein Zentralion mit einem anderen, leichter reduzierbaren vertauscht wird, oder ein Ligand mit einem anderen, leichter oxydierbaren, so muß zuerst die photochemische Redoxreaktion erscheinen und später auch die thermische Reaktion. Wenn ein solches Komplexion in die thermische Redoxreaktion eingeht, so muß es auch in die photochemische Reaktion eingehen. Das Ausbleiben der photochemischen Reaktion in diesem letzten Fall, z.B. für längere Wellenlängen, müßte mit einer außergewöhnlich schnellen Umwandlung der Anregungsenergie in chaotisch verteilte Schwingungsenergie verbunden sein.

Es ist leicht zu ersehen, wie mit der Abnahme des Reduktionspotentials der M^{3+}-Ionen zuerst die photochemische und dann auch die thermische Redoxreaktion stattfindet. Schwerer zu erklären sind die λ_{max}-Werte der längsten Wellenlängen, bei denen die photochemische Reaktion noch stattfinden kann. Bei $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ sind wahrscheinlich nur die ^4E-, ^4A-Zustände photochemisch aktiv ($\lambda_{max}^{-1} \approx 18$ kK), wofür die Lage der E_R-Werte verantwortlich sein könnte. Bei $Co(C_2O_4)_3^{3-}$ ist der $^1T_1$-Zustand photochemisch fast inaktiv ($\lambda_{max}^{-1} \approx 20$ kK): die Quasientartung[19][*] von $^1T_1$ mit $^3T_2$ könnte die strahlungslosen $^1T_1 \rightarrow {}^3T_2 \rightarrow {}^3T_1 \rightarrow$ $\rightarrow {}^1A_1$-Übergänge fördern und somit das Kobaltioxalation stabilisieren.

---

[*] Die Quasientartung zwischen $^1T_1$ und $^3T_2$ erscheint, wenn man die angenäherte Gleichung, $C = 4B$, zwischen den Racah-Parametern annimmt.

Ebenfalls muß erklärt werden, warum, obwohl das Reduktionspotential des Mn^{3+}-Ions ($-1{,}51$ V) größer als das des Co^{3+}-Ions ($-1{,}82$ V) ist, $Mn(C_2O_4)_3^{3-}$, sowohl thermisch als auch photochemisch weniger stabil ist als $Co(C_2O_4)_3^{3-}$. Der Grund dafür könnte folgender sein. Die große Intensität der CTF-Banden und die großen Präexponentialkoeffizienten, A, der thermischen Redoxreaktionen zeigen, daß die Spinquantenzahl S während der Reaktion unverändert bleiben muß. Dies ist im Fall des Gleichgewichts $Mn^{3+}(^5E_g) + e \rightarrow Mn^{2+}(^6A_{1g})$, auf das sich der polarographische Wert $-1{,}51$ V bezieht, nicht aber für den Fall des Gleichgewichts $Co^{3+}(^1A_{1g}) + e \rightleftharpoons Co^{2+}(^4T_{1g})$ mit dem Wert $-1{,}82$ V möglich. Da die Spinquantenzahl des $C_2O_4^{\cdot -}$-Radikalions $S = 1/2$ ist, müssen sich die Spin-Multiplizitäten der M^{3+}- und M^{2+}-Ionen um eine Einheit unterscheiden. Man müßte über das Reduktionspotential für den Übergang aus den ^1A_g-Grundzustand des Co^{3+}-Ions verfügen, das weniger negativ als $-1{,}82$ V und wahrscheinlich auch als der $-1{,}51$ V-Wert (für Mn^{3+}/Mn^{2+}) ist.

Herrn Prof. Dr. H. L. Schläfer (Frankfurt/Main) danken wir für Diskussionen und Bemerkungen, die zu einigen Verbesserungen in dieser Arbeit führten.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 743 – 750 (1967)

LA CINÉTIQUE ET LE MÉCANISME DE LA RÉACTION ENTRE L'ION HEXAAQUOCHROMIQUE ET L'ION POLYPHOSPHATE [*]

CONST. GH. MACAROVICI, C. STANISAV et G. NIAC

Faculté de Chimie, Université de Cluj, str. Arany János, 11

Reçu le 13 février 1967

On a étudié la cinétique et le mécanisme de la réaction entre l'ion hexaaquochromique et l'ion polyphosphate. Pour la substitution de la première molécule d'eau par un groupe de macroanion polyphosphate, on peut faire appel à la rétention des ions $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, non engagés dans la réaction, sur un cationite. La réaction étant de l'ordre I par rapport à l'ion hexaaquochromique et pratiquement de l'ordre de zéro par rapport au polyphosphate, il résulte un ordre global I. En conséquence, la substitution d'une molécule d'eau par un groupe $-PO_3-$ de la molécule du polyphosphate est du type SN_1. Par linéarisation des courbes cinétiques, on a calculé les constantes de vitesse de l'ordre I à différentes températures, l'énergie d'activation ($E = 25\,700$ cal/mole) et l'enthalpie d'activation ($\Delta\ S^{\neq} = 2$ u.e.).

La substitution de l'eau de l'ion hexaaquochromique par différents ligands anioniques a été étudiée par de nombreux chercheurs. Il résulte de ces recherches que la réaction de substitution peut avoir lieu dans certains cas selon un mécanisme SN_1 et dans d'autres suivant un mécanisme SN_2. Dans la première catégorie se rangent, par exemple, les substitutions par les ions oxalate, [1] malonate[2] et citrate, [3] et dans la seconde catégorie, les substitutions par l'ion SCN^-,[4] ou par l'urée. [5]

Dans le présent travail nous nous sommes proposé d'étudier la cinétique de la réaction de substitution de l'eau par le groupe $-PO^-{}_3-$ du polyphosphate, recherche qui fait suite à celle que nous avons effectuée sur les propriétés de l'ion polyphosphate. [6] La réaction découle très lentement à la température ambiante, mais autour de 50° elle peut être suivie commodément. A l'addition progressive de la solution de polyphosphate à une solution de nitrate de chrome, se forme un précipité qui se redissout en excès de polyphosphate. A mesure que le ligand est remplacé, la couleur de la solution change du violet au vert. Le produit de réaction a une couleur qui ressemble à celle de l'ion $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$.

---

[*] Comunication présentée à la IIIe Conférence Républicaine de Chimie, Timişoara, 27–30 juin 1966.

[1] R. E. Hamm et R. E. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3085 (1953).

[2] 2. R. E. Hamm et R. H. Perkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2083 (1955).

[3] R. E. Hamm et R.-L. Johnson, R. H. Perkins et R. E. Davis, *J. Amer. Chem., Soc.*, **80**, 4469 (1958).

[4] C. Postmus et E. L. King, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1208 (1955).

[5] K. B. Jatsimirski et E. J. Iasinskin, *Zhur. Neorg. Khim.*, **1**, 438 (1956).

[6] R. Ripan et. C. Stanisav, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **2**, 83 (1964).

En principe, la réaction peut être étudiée aussi spectrophotométriquement, mais vu que l'on s'attend à une succession de plusieurs réactions, l'extinction est en fonction de plusieurs concentrations et la précision des déterminations ne sera pas grande. Pour étudier le remplacement de la première molécule d'eau par un groupe anionique du macroanion polyphosphate, on peut faire appel avec succès à la rétention des ions $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ non engagés dans la réaction avec le polyphosphate, sur un cationite. De la sorte, on peut déterminer la concentration de l'ion chrome (III) libre à différents moments :

$$\{[Cr\,(H_2O)_6]^{3+}\} = f\,(t).$$

Cette relation permet de calculer l'ordre et la constante de vitesse.

1. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Réactifs : On a utilisé du $Cr(NO_3)_3.6H_2O$ cristallisé « Sojuzkhimexport », d'où on a préparé des solutions aqueuses avec de l'eau bidistillée. On a déterminé la concentration des solutions par la précipitation du Cr(III) comme hydroxyde, et en le pesant comme Cr_2O_3, et par titrage iodométrique du chrome oxydé à Cr (VI) par H_2O_2 en milieu alcalin.

Le polyphosphate utilisé a été préparé par la calcination de NaH_2PO_4 à 900°. Les solutions ont été fraîchement préparées afin d'éviter l'hydrolyse. On a obtenu les solutions de polyphosphate de concentration connue en dissolvant dans un volume connu de solution, des quantités pesées de polyphosphate.

L'acidulation a été faite par de l'acide acétique *p.a.* « Reactivul », Bucarest.

Pour la rétention des cations on a employé le cationite Dowex 50 W (50–100 mesh) forme H.

Pour certains essais on a employé aussi du bichromate de potassium *p.a.* Merck et du métabisulfite de potassium *p. a.* « Reactivul ».

Appareillage

La température a été maintenue constante au moyen d'un thermostat universel U 10 (VEB Prüfgerätwerk Medingen) ; la variation de la température au cours des réactions a été de ± 0,05° par rapport à la température fixée.

Les spectres d'absorption en ultra-violet et en visible ont été tracés au moyen d'un spectrophotomètre Beckman Modèle DB, dans des cuves en quartz de 1 cm, et les déterminations photométriques à des fins cinétiques ont été effectuées avec un spectrophotomètre Zeiss VSU 1, en employant des cuves en quartz de 2 cm d'épaisseur.

Les mesures thermogravimétriques ont été effectuées avec une thermo-balance construite dans les ateliers de l'Institut de Chimie de Cluj de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Mode opératoire

Pour l'étude de la cinétique, on a préparé dans deux ballons les solutions A, contenant le polyphosphate, et B, contenant le nitrate chromique et l'acide nitrique. Les deux ballons ont été mis au thermostat et après égalisation de la température on a mélangé en versant A dans B et en agitant jusqu'à la disparition du précipité. Le moment de la disparition du précipité a été pris comme $t = 0$. A des intervalles de temps différents, qui ressortent de l'abscisse des points de la figure 1, on a extrait, avec une pipette à bulle, des volumes de 10 cm^3 chacun, qui ont été passés par dessus la colonne aux échangeurs d'ions. Après lavage, on a dosé le chrome par voie iodométrique dans la solution passée par la colonne. Dans certaines séries, on a extrait aussi des épreuves pour des déterminations photométriques. A cette fin, les épreuves ont été introduites dans des éprouvettes se trouvant dans un mélange réfrigérant afin d'arrêter la réaction. Ces solutions ont servi aussi bien à des déterminations d'extinction avec le Spectrophotomètre VSU 1 Zeiss aux longueurs d'onde de 370, 470, 530 et 680 nm, que, occasionnellement, à tracer des spectres d'absorption complets dans le visible et l'ultraviolet, au moyen du spectrophotomètre Beckman DB. A froid, les solutions se sont conservées pendant plusieurs heures sans subir de modification photométriquement sensible.

Pour tracer le spectre de l'ion $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$, on a dissout dans de l'eau froide (à 3°) le chlorure chromique et on a enregistré le spectre à froid. Afin de surprendre l'ion $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ en concentration maximale on a abandonné la solution pendant 1—2 heures à la température ambiante, quand la substitution du premier ion de chlore est pratiquement terminée ($t_{1/2} \cong 7$ minutes), alors que le second ion de chlore n'est pas encore remplacé ($t_{1/2} \cong 35$ heures). [7]

2. ÉTABLISSEMENT DES ÉTAPES DE LA RÉACTION

Afin d'établir quel est le produit final de la réaction, on a fait bouillir pendant 15 minutes la solution utilisée aux mesures cinétiques et on a précipité par de l'alcool éthylique le produit de réaction. Après séchage à l'air, la substance de teinte verte, qui contient un excès de polyphosphate (exprimé en monomère) par rapport à Cr^{3+}, a été soumise à la décomposition thermique sur une thermobalance. La figure 1 représente ce thermogramme. Si l'on fait abstraction de la grande quantité d'eau retenue jusqu'à 400°, on distingue deux paliers, l'un à 500° et l'autre entre 600—700°, qui correspond à l'élimination de deux molécules d'eau de la sphère intérieure de coordination. Le produit final contient donc encore quatre molécules d'eau ; de la sorte dans la réaction étudiée ont été substituées par des groupes anioniques du polyphosphate au total deux molécules d'eau. Il est à mentionner que la substitution des dernières molécules d'eau se produit dès que la substance fond et se forme un verre, qui, à froid, se dissout dans l'eau. Pour la substitution de deux molécules d'eau dans la réaction de la solution plaide aussi la ressemblance entre le spectre du polyphosphate résulté et celui de l'ion $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$, ainsi qu'il ressort de la figure 2. Dans les deux cas, la bande à 16 000 cm^{-1} est scindée en 3 bandes, ce qui plaide pour une symétrie axiale.

En choisissant convenablement les longueurs d'onde on peut étudier spectrophotométriquement — au moins qualitativement — aussi bien la disparition de la substance initiale (l'ion $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$), que l'apparition du produit final de la réaction (l'ion $[Cr(H_2O)_4(-PO_3^-)_2]^+$). En effet, aux longueurs d'onde de 370 et 530 nm l'extinction doit baisser au cours de la réaction tandis qu'à 470 et 480 nm elle doit augmenter.

---

[7] N. Bjerrum, *Z. Phys. Chem.*, **59**, 336, 581 (1907).

Pour la réaction notée au tableau 2 par le n° 1, on a représenté sur la figure 3 l'allure des extinctions en fonction du temps dans le cas des quatre longueurs d'onde mentionnées ci-dessus. Malgré la grande dispersion des points, on remarque que les deux courbes décroissantes ont une allure cinétique simple, au moins au commencement, alors que les courbes marquant l'apparition du produit final présentent une importante période d'induction. Ce fait plaide pour une succession de réactions et l'on peut affirmer, par conséquent, que la substitution a lieu en deux étapes :

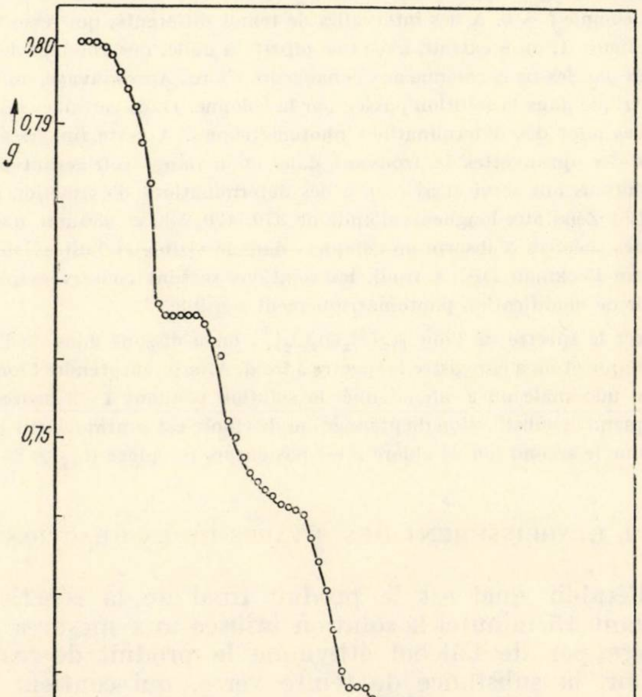


Fig. 1. — Le thermogramme du polyphosphate de chrome, obtenu par ébullition du polyphosphate de natrium avec le nitrate de chrome et précipitation par l'alcool.

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + -PO_3^- - = [Cr\,(H_2O)_5\,(-PO_3-)]^{2+} + H_2O \qquad (I)$$

$$[Cr(H_2O)_5\,(-PO_3^-)]^{2+} + -PO_3^- - = [Cr\,(H_2O)_4\,(-PO_3-)_2]^{+} + H_2O \qquad (II)$$

La deuxième étape est difficilement analysable photométriquement, l'extinction étant la somme des extinctions des trois espèces d'ions chromiques de la solution, chacun ayant un autre coefficient d'extinction à la longueur d'onde donnée. Cependant, la première étape devrait fournir des données quantitatives, au moins d'orientation, si l'on fait entrer dans le calcul les premiers points de début de la réaction, lorsque les produits de réaction ne se sont pas encore agglomérés en quantités suffisamment grandes pour troubler la proportionnalité entre l'extinction et la concentration de la substance initiale.

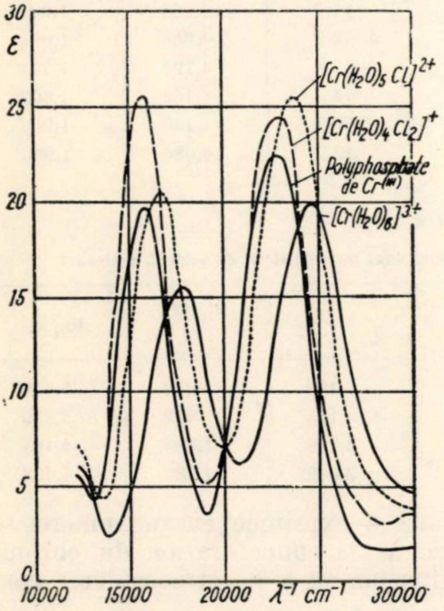


Fig. 2. — Les spectres d'extinction des ions $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$ $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ et $[Cr(H_2O)_4(-PO_3^-)_2]^+$

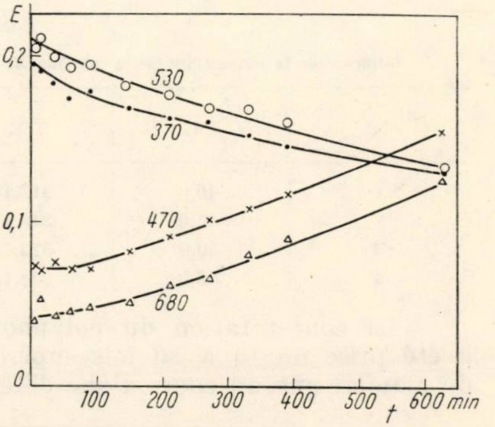


Fig. 3. — Courbes cinétiques obtenues par la détermination de l'extinction aux longueurs d'onde de 370, 470, 530, 680 nm dans le cas d'un mélange contenant $Cr^{3+} = 0{,}01$; $-PO_3^- = 0{,}2$; $HNO_3 = 0{,}012$, à 40,0°.

En utilisant les quatre premiers points des deux courbes décroissantes de la figure 3, on obtient des lignes droites en représentations $\log E = f(t)$, d'où l'on déduit une cinétique du premier ordre par rapport à l'ion $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ et l'on calcule les constantes de vitesse $k_{370} = 3{,}4 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$, respectivement $k_{530} = 2{,}6 . 10^{-5}\ s^{-1}$.

3. CINÉTIQUE ET MÉCANISME DE LA PREMIÈRE ÉTAPE

Afin d'obtenir des données qui ne soient pas modifiées par la deuxième étape, on a effectué des déterminations dans les conditions indiquées aux tableaux 1 et 2, en retenant sur le cationite le chrome non fixé sur la macromolécule du polyphosphate.

Tableau 1

Les constantes de vitesse du premier ordre (k_1) à la température de 50°, pour différents excès de polyphosphate

N°	$[Cr(NO_3)_3]$ moles/l	$[-PO_3-]$ moles/l	$[HNO_3]$ moles/l	$k_1 . 10^5$ s^{-1}	$\log k_1$	$\log [-PO_3-]$
1	0,01	0,1	0,012	11,7	$\bar{4},068$	$\bar{1},00$
2	0,01	0,1	0,012	12,2	$\bar{4},086$	$\bar{1},00$
3	0,01	0,2	0,012	12,8	$\bar{4},107$	$\bar{1},301$
4	0,01	0,4	0,012	14,2	$\bar{4},152$	$\bar{1},602$
5	0,01	0,8	0,012	15,5	$\bar{4},190$	$\bar{1},903$
6	0,05	0,8	0,060	12,2	$\bar{4},086$	$\bar{1},903$

Tableau 2

Influence de la température sur la constante de vitesse, dans les conditions du point 3, tableau 1

N°	T°C	T°K	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$k_1 . 10^5$ s^{-1}	$\log k_1$
1	40,0	313,13	3,195	3,72	$\bar{5},570$
2	45,0	318,13	3,145	7,22	$\bar{5},859$
3	50,0	323,13	3,096	12,8	$\bar{4},107$
4	55,0	328,13	3,049	25,3	$\bar{4},403$

La concentration du polyphosphate — exprimée en monomères — a été prise de 10 à 80 fois supérieure à la concentration du chrome de manière que, au cours d'une détermination on a pu la considérer constante. L'ordre de la réaction, résulté des déterminations individuelles, sera donc un ordre partiel par rapport à l'ion hexaaquochromique.

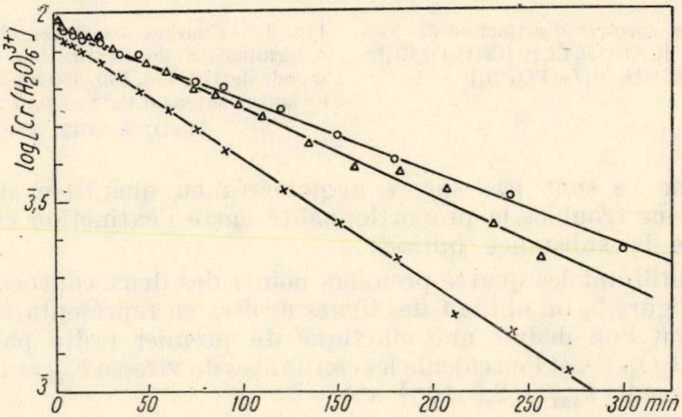


Fig. 4. — Représentation en coordonnées linéarisées de quelques courbes cinétiques.

Sur la figure 4 sont représentés quelques linéaments des courbes cinétiques en coordonnées $\log[Cr(H_2O)_6^{3+}]$ et temps. Les points se fixent très bien sur les droites, ce qui atteste l'ordre I par rapport à l'ion hexaaquochromique. Des pentes des droites on a calculé aussi les constantes de vitesse de l'ordre I.

Pour trouver l'ordre partiel par rapport à l'ion polyphosphate, on a comparé les constantes du premier ordre, obtenues à divers excès de polyphosphate. Un examen sommaire du tableau 1 montre que la vitesse de réaction est pratiquement indépendante de la concentration de l'anion polyphosphate. Un calcul plus précis indique un ordre partiel de 0,12 par rapport au polyphosphate. Nous considérons cette valeur comme n'étant pas significative, d'autant plus que l'on n'a pas pu maîtriser parfaitement les facteurs influençables, tels que la force ionique et le pH.

La réaction étant pratiquement de l'ordre de zéro par rapport au polyphosphate, il résulte un ordre global I. Il s'ensuit que la substitution d'une molécule d'eau par un groupe anionique de la molécule du polyphoshphate est du type SN_1.

Il est encore à mentionner que, au cas de l'obtention des ions Cr^+, par réduction du Cr(VI) par du métabisulfite en présence du polyphosphate, la pénétration du groupe anionique du polyphosphate dans la sphère intérieure de coordination du chrome se produit instantanément, le chrome n'étant pas retenu sur le cationite.

4. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

Le tableau 2 résume les données concernant l'influence de la température entre 40,0 et 55,0°. La droite d'Arrhenius est représentée sur la figure 5. Les points se fixent très bien sur la droite, ce qui permet de calculer l'énergie d'activation et l'enthalpie d'activation. On a obtenu pour l'énergie d'activation $E = 25\,700$ cal/mole et pour l'enthalpie d'activation $\Delta S^{\neq} = 2$ u.e.

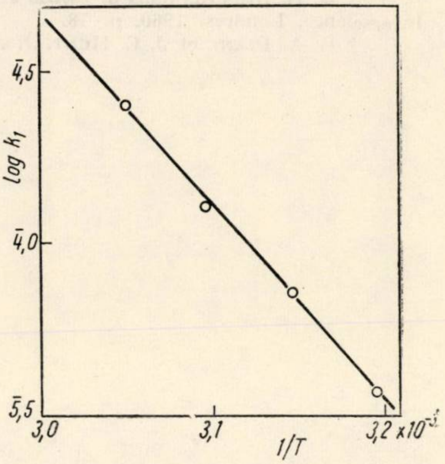


Fig. 5 — La droite d'Arrhenius pour la réaction de substitution d'une molécule d'eau par un groupe anionique du polyphosphate.

5. DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'explication du premier ordre pour la réaction de substitution du ligand H_2O par le ligand $(PO_3)^-$ peut être cherchée dans la formation de paires d'ions, c'est-à-dire par fixation électrostatique du groupe $(PO_3)^-$ dans la sphère extérieure. Une augmentation de la concentration du ligand libre ne peut plus améliorer l'adjacence des deux réactants. Dans ce cas, la réaction pourrait se produire aussi comme une attaque nucléophile du type SN_1 I.P. Dans le cas d'anions à oxygène labile, il peut arriver que l'oxygène lié au chrome ne change pas, mais que l'hydrogène se substitue à l'eau au radical acide. On remarque dans ces cas des vitesses de réaction beaucoup plus grandes que celles de l'échange isotopique de l'eau. [8] C'est ainsi que se passent les choses dans le cas de l'échange de l'eau avec des ions polymolybdate dans l'ion hexaaquochromique. [8] C'est par cette voie que l'on pourrait expliquer aussi les vitesses extrêmement grandes de la réaction de substitution de l'eau avec le même ion par l'oxalate et le malonate ($k_1 \cong 2.10^{-3}$ s^{-1} à 25°). Si l'anion est stable, la réaction peut avoir lieu aussi sous forme de dissociation, suivie d'addition. Dans ces circonstances, l'étape lente, qui imprime la vitesse à la réaction, est l'élimination d'une molécule d'eau ; c'est pourquoi la constante de vitesse doit être comparable avec la constante d'échange isotopique de l'eau.

Pour la réaction d'échange $[Cr(H_2O)_6]^{3+} + H_2O^{18}$ on a trouvé des temps de semi-échange entre 17—56 heures à 25°, et une énergie d'activation de 28 000 cal/mole. [9] De nos données on calcule à 25° un temps de demi-décroissance de $t_1/_2 = 25$ heures. Cette concordance, ainsi que la bonne superposition des énergies d'activation suggèrent, dans le cas de la réaction de substitution d'une molécule d'eau par $(PO_3)^-$, les étapes :

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} \xrightarrow{k_1} [Cr(H_2O)_5]^{3+} + H_2O \quad \text{lent}$$

$$[Cr(H_2O)_5]^{3+} + (PO_3)^- \longrightarrow [Cr(H_2O)_5(PO_3)]^{2+} \quad \text{rapide.}$$

Il est probable que l'échange de la deuxième molécule d'eau se produise suivant le même mécanisme et que la présence du ligand $(PO_3)^-$ influence seulement la constante de vitesse sans modifier le mécanisme. Une recherche plus détaillée de cette cinétique, que nous nous proposons d'aborder à l'avenir, pourra apporter des précisions à ce sujet.

---

[8] D. R. Stranks dans J. Lewis et R. G. Wilkins, « Modern coordination Chemistry », Interscience, Londres, 1960, p. 78.

[9] R. A. Plane et J. C. Hunt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3343 (1957).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 751–752 (1967)

SPECTRAL STUDY OF THE POSITIVE IONS OF PHENOXATHIIN AND ITS SULPHOXIDE

ELENA VOLANSCHI and MIHAELA HILLEBRAND

Physical Chemistry Department University of Bucharest, Bd. Republicii, 13

Received January 24, 1967

Positive ions from phenoxathiin and phenoxathiin-sulphoxide were obtained with different electron acceptors, including Lewis acids and a mixture of $K_3[Fe(CN)_6]-HClO_4$. Optical and ESR spectra are given and discussed.

The positive radical-ion formed by phenoxathiin in concentrated sulphuric acid solutions was already investigated by means of E.S.R. and optical spectroscopy.[1–4]

In the present paper we studied the action on phenoxathiin and phenoxathiin-sulphoxide of other oxidizing agents, namely aluminium chloride, ferric chloride, tin tetrachloride, titanium tetrachloride, antimony pentachloride and potassium cyanoferrate (III) in perchloric acid.

Optical and ESR spectra of the products were used as evidence for the formation in these conditions of the same positive-ion as in concentrated sulphuric acid.

EXPERIMENTAL

The positive ions were prepared by acting directly with anhydrous $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$ and $SbCl_5$ on the $10^{-2} - 10^{-3}$ M solution of phenoxathiin and phenoxathiin-sulphoxide in dichloromethane, dichloroethane and chloroform, using the experimental indications of Lewis and Singer.[5]

Phenoxathiin and phenoxathiin-sulphoxide were synthetized and kindly supplied by the Laboratory of Organic Chemistry of the University of Bucharest.

The solvents were purified by refluxing and fractional distillation from Na or P_2O_5.

A mixture of $HClO_4$ and $K_3[Fe(CN)_6]$ [6] was also used in preparing the phenoxathiin ion. As phenoxathiin does not disolve in this medium, we either added acetic and trichlor

---

[1] B. Lamotte, A. Rassat and P. Servoz-Gavin, *Compt. rend.*, **255**, 1508 (1962).

[2] B. Lamotte and G. Berthier, *J. Chim. phys.*, **63**, 369 (1966).

[3] H. Shine and R. J. Small, *J. Org. Chem.*, **30**, 2140 (1965).

[4] U. Schmidt, K. Kabitzke and K. Markau, *Chem. Ber.*, **97**, 498 (1964).

[5] I. C. Lewis and C. I. Singer, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2712 (1965).

[6] I. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1293 (1961).

acetic acids in order to solubilize all the components, or extracted the coloured ion with CH_2Cl_2 or $C_2H_4Cl_2$. The ions being immediatly decomposed by water, care was taken to use anhydrous solvents and to avoid contact with the athmospheric moisture.

For comparison, optical and ESR spectra of phenoxathiin and phenoxathiin-sulphoxide in 99–100% H_2SO_4 were obtained, and the results given in literature[2] were confirmed.

The optical spectra were taken in the range 350–625 μm with a Unicam SP-500 spectrophotometer.

The ESR spectra were registered in CH_2Cl_2 solutions at a JES-3 B spectrometer.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The optical spectra of the phenoxathiin and phenoxathiin-sulphoxide compounds with the oxidising agents used exhibit a band at 574–590 μm, its position varying with the solvent and reagent, as it can be seen from table 1.

Table 1

Absorptions maxima in mμ of the compounds of phenoxathiin and phenoxathiin-sulphoxide with different electron acceptors

	Electron acceptor Solvent	$AlCl_3$	$FeCl_3$	$SnCl_4$	$TiCl_4$	$SbCl_5$	$HClO_4$-K_3 Fe $(CN)_6$
Phenoxathiin	DCM	584	584	574	587	587	582
	DCE	588	585	586	587	591	584
	$CHCl_3$	579	596	598	584	588	—
Phenoxathiin-sulphoxide	$CHCl_3$	586	—	—	585 (DCM)	578	—

The spectra of the compounds of phenoxathiin are similar to that of phenoxathiin in concentrated sulphuric acid which consists of a strong band at 576 μm.

The ESR spectra of these products (in CH_2Cl_2 solutions) revealed a strong and broad signal of about 10 Gauss, unresolved even at low temperatures (−90°C).

The total width of the ESR spectrum of the radical-ion of phenoxathiin in concentrated H_2SO_4 is also of about 10 Gauss.

The appearance of the same band in the visible spectra and the strong ESR signal, in solutions of H_2SO_4 as well as in the presence of other oxidizing agents, reveal the formation of the same positive radical-ion.

In concentrated H_2SO_4, phenoxathiin-sulphoxide leads, according to [2,3] to the positive ion of phenoxathiin. It may be observed from table 1 that the same ion is obtained when Lewis acids are used as oxidizing agents. Unfortunately its ESR signal is also unresolved.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală** (Traité de biochimie végétale), Ire partie, **Fitochimie**, Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes +2 planches, 41 lei ; IIe vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei ; IIIe vol., 1966, 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE, V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immuno-chimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

KAZIMIERZ GUMIŃSKI, **Termodinamica proceselor ireversibile** (Thermodynamique des processus irréversibles), traduit du polonais, 1964, 133 p., 6,50 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. +4 pl., 35 lei.

O. A. REUTOV, **Probleme teoretice ale chimiei organice** (Problèmes théoriques de la chimie organique), traduit du russe, 1964, 578 p., 35 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. +6 pl., 27 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

TIBERIU NĂŞCUŢIU, **Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice** (Chromatographie sur papier des substances inorganiques), 1961, 320 p.+3 pl., 13,90 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

Symposion über aktuelle Fragen der Chemie und Technologie des Zellstoffes (Jassy, 24–27. September 1961), 1963, 627 p. +4 pl., 39 lei.

ILIE VASILESCU, **Enzimele** (Les enzymes), 1961, 429 p., 22,80 lei.

À PARAÎTRE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală** (Traité de biochimie végétale), Ire partie, **Fitochimie**, IVe vol.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires).

I. P. „Informaţia" – c. 5421

43426

Lei 12

F 1103

R

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

REZERVA

TOME 12

N° 7

Juillet 1967

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.
12, 753–922 (1967), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Pr G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

La *Revue Roumaine de Chimie* paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE
23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest, 9, Roumanie.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 12, No 7 Juillet 1967

Page

I. G. MURGULESCU, TATIANA ONCESCU und Z. SIMON, Redoxreaktionen der komplexen Oxalate einiger dreiwertiger Übergangsmetalle. II. Substituierte Oxalationen 755–761

И. Г. МУРГУЛЕСКУ и И. МИХАЛЧА, Действие γ-излучения на водные растворы гексамминкобальта 763–770

S. STERNBERG and CONSTANŢA HERDLICKA, Potentiometric and thermodynamic study of molten salt mixtures with common cation : NaI + + NaCl, NaI + NaBr, NaBr + NaCl 771–781

J. REICHEL, A. BALINT und A. DEMIAN, Absorptionsspektren von substituierten Triphen-dioxazinverbindungen 783–790

A. BALINT, A. DEMIAN und J. REICHEL, Reflexions- und Fluoreszenzspektren von substituierten Triphen-dioxazinverbindungen 791–794

DAN FĂRCAŞIU, True and apparent equilibrium constants for the isomerizations accompanied by side-reactions 795–799

G. NIAC und Z. ANDREI, Komplexe der dreiwertigen Metalle mit organischen Hydroxysäuren. XXIV. Spektrophotometrische Untersuchung der Ferritartrate . . . . 801–811 ✓

I. AL. CRIŞAN, Die Auflösung von Niederschlägen unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasserstoffionen und eines komplexierenden Liganden 813–818

I. AL. CRIŞAN, Die Verknüpfung (Konnexion) der Gleichgewichte der komplexen Substitutions- und Additionsreaktionen. Anwendungen in der analytischen Chemie 819–833

I. J. VASILESCU, On the existence, structure and properties of radon compounds . . . . 835–838 ✓

T. NĂŞCUŢIU, The paper chromatography of inorganic substances. IV. The R_F-values of inorganic ions in n-propanol-HCl mixtures . . . . 839–843 ✓

T. NĂŞCUŢIU, The paper chromatography of inorganic substances. V. The R_F-values of several inorganic ions in t-butyl alcohol-hydrochloric acid solvents 845–851

T. NĂŞCUŢIU and V. ILIESCU, The paper chromatography of inorganic substances. VI. The R_F-values of several inorganic ions in pentyl alcohols-HCl solvents 853–859

RADU RALEA, CEZAR UNGURENAŞU und ŞTEFAN CIHODARU, Polytitanocene. II. bis-Cyclopentadienyl-titan(IV)-cyclosulfane 861–865

Rev. Roumaine Chim. 12, 753–922 (1967) Bucarest

Page

M. STRUL and I. ZUGRĂVESCU, Heterocyclic polymers. I. Poly-4-hydroxy-6-(*p*-phenylene)-pyrimidines 867–874

A. T. BALABAN, Chemical graphs. III. Reactions with cyclic six-membered transition states 875–898

D. FĂRCAŞIU, CORNELIA UNCUŢA and A. T. BALABAN, Pyrylium Salts obtained by diacylation of olefins. XVII. Acylations with acid chlorides catalyzed by perchloric acid 899–903

AL. SILBERG, Z. FRENKEL, L. SZOTYORI et EUGENIA STANCIU, Contributions à l'étude des thiazoles. XVII. Les synthèses et les propriétés de quelques nouveaux dérivés diphényl-2, 4 méthyl-5 thiazoliques. . . 905–911

C. CRISTESCU and VERONICA BADEA, 6-Azauracil derivatives with potential cytostatic activity. V. The synthesis of 1-methyl-5-mercapto-6-azauracil 913–922

Revue Roumaine de Chimie, 12, 755–761 (1967)

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

REDOXREAKTIONEN DER KOMPLEXEN OXALATE EINIGER DREIWERTIGER ÜBERGANGSMETALLE. II

SUBSTITUIERTE OXALATIONEN

I. G. MURGULESCU, TATIANA ONCESCU und Z. SIMON

vom Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität Bukarest, Bd. Republicii, 13 und
vom Lehrstuhl für Chemie der Universität Timişoara, str. Vasile Pârvan, 4

Eingegangen am 23. Januar 1967

Es wird der Einfluß der Substitution eines Oxalations durch andere Liganden auf die Redoxreaktionen einiger komplexer Oxalate dreiwertiger Übergangsmetalle besprochen. Die Methode der Molekülorbitale nach Hückel erlaubt diesen Einfluß auf dem tiefsten unbesetzten Orbital des Zentralkations und dem höchsten besetzten Orbital des Oxalations in Betracht zu ziehen. Eine Störungsrechnung zeigt, daß sich die teilweise aquatisierten komplexen Oxalationen leichter reduzieren müssen, als die Trioxalationen, was mit einem früher für diese Reaktionen vorgeschlagenen Mechanismus übereinstimmt. Die Trimalonationen werden auch kurz besprochen.

1. EINFÜHRUNG UND ÜBERSICHT DER EXPERIMENTELLEN ANGABEN

In der ersten Mitteilung [1] wurden die Umstände besprochen, welche die Redoxreaktivität einiger komplexer Oxalate dreiwertiger Übergangsmetalle bestimmen. In vorliegender Arbeit wird der Einfluß in Betracht gezogen, den die Substitution in die Ligandensphäre auf diese Umstände-Elektronen-Akzeptorfähigkeit des Zentralions und Elektronen-Donatorfähigkeit der Oxalationen ausübt, wofür Berechnungen nach der Methode der Molekülorbitale nach Hückel (HMO) benützt werden.

Die Redoxreaktion dieser substituierten Oxalationen weist ebenfalls als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einen inneren Elektronenübergang auf, welchem gemäß ein Oxalat Radikal-Ion ausgestoßen wird [2]:

$$[(A)M^{+3}\,C_2O_4^{2-}] \longrightarrow [(A)\,M^{2+}] + C_2O_4^{-} \qquad (1)$$

Hier ist (A) für die anderen Liganden gesetzt. Es zeigt sich, daß der Übergang vom $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$- zum $[M(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{-}$-Ion oder zum

---

[1] I. G. Murgulescu, T. Oncescu und Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.*, 12,737 (1967).
[2] I. G. Murgulescu und T. Oncescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 3 (1965).

$[M(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)]^{2-}$-Ion die Reaktionsgeschwindigkeit nur für $M = Co^{3+}$ erhöht, nicht aber für $M = Mn^{3+}$; die Aktivierungsenergie und der Präexponentialkoeffizient werden in beiden Fällen herabgesetzt (Tabelle 1)[2]. Demgemäß ist die Reihenfolge der Abnahme der Geschwindigkeitskonstante bei 300°K folgende:

$$[Co(C_2O_4)_3]^{3-} \leqslant [Co(C_2O_4)_2(OH)(H_2O)]^{2-} < [Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{-} \tag{2}$$

$$\begin{gathered} \textit{trans}\ [Mn(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)]^{2-} \sim \textit{cis}\ [Mn(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)]^{2-} \sim \textit{trans}\ [Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{-} \leqslant \\ \leqslant [Mn(C_2O_4)_3]^{3-} < \textit{cis}\ [Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{-} \end{gathered} \tag{2a}$$

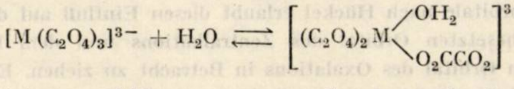
Die Reihenfolge für die Abnahme der Aktivierungsenergie ist:

$$[Co(C_2O_4)_3]^{3-} \geqslant [Co(C_2O_4)_2(OH)H_2O]^{2-} \sim [Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{-} \tag{3}$$

$$\begin{gathered} \textit{cis}\ [Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{-} > [Mn(C_2O_4)_3]^{3-} > \textit{trans}\ [Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{-} > \\ > \textit{cis}\ [Mn(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)]^{-2} > \textit{trans}\ [Mn(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)]^{2-} \end{gathered} \tag{3a}$$

Die Reihenfolgen (2) und (2a) müssen vom theoretischen Standpunkt aus besprochen werden. Die Versuchsangaben sind in Tabelle 1 angeführt und wurden den Arbeiten [2, 3] entnommen.

Wir werden ebenfalls den von Murgulescu und Oncescu[3] vorgeschlagenen Mechanismus für die Redoxreaktion der Trioxalationen besprechen: der eigentlichen Redoxreaktion (1) soll das Gleichgewicht



$$[M(C_2O_4)_3]^{3-} + H_2O \rightleftharpoons \left[(C_2O_4)_2M\begin{matrix} \diagup OH_2 \\ \diagdown O_2CCO_2 \end{matrix}\right]^{3-} \tag{4}$$

vorangehen. Es ist zu erklären, warum das monohydratierte Oxalation, welches ein monokoordiniertes Oxalation besitzt, leichter in die Redoxreaktion eingeht als das Trioxalation. Die Möglichkeit eines solchen Mechanismus bei den Co^{3+}- und Mn^{3+}-Trioxalationen ist bewiesen durch die große Geschwindigkeit des ^{18}O-Isotopenaustausches, der ebenfalls vermittels der Abspaltung eines $C_2O_4^{2-}$-Ions von einem Koordinationspunkt stattfindet; die Austauschgeschwindigkeit[4] bei 300°K in 2n-Perchlorsäure ist für $Co(C_2O_4)_3^{3-}$ gleich $2{,}4.10^{-3}$ s^{-1}, während die Redoxreak-

Tabelle 1.

Komplexion	$k_{300\,°K}\ (s^{-1})$	$A(s^{-1})$	$E\ \frac{kcal}{m}$
$[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$	4.10^{-6}	$1{,}25.10^{17}$	30,85
$[Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{-}$ (*cis, trans*)	$1{,}05.10^{-4}$	$2{,}6.10^{9}$	18,4
$[Co(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)]^{2-}$ (*cis, trans*)	$0{,}7.10^{-4}$	$2.2.10^{9}$	18,6
$Mn\ (C_2O_4)_3^{3-}$	8.10^{-4}	2.10^{14}	22,5
$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{-}$ *trans*	5.10^{-4}	$4{,}3.10^{11}$	20,5
$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{-}$ *cis*	18.10^{-4}	9.10^{16}	27,0
$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)]^{2-}$ *trans*	$2{,}5.10^{-4}$	5.10^{7}	15,5
$[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)]^{2-}$ *cis*	3.10^{-4}	$3{,}1.10^{9}$	18,1

---

[3] I. G. Murgulescu und T. Oncescu, *Z. Physik Chem.* (*Leipzig*), **214**, 238 (1960).

[4] C. A. Bunton, J. H. Carter, D. R. Uewelyn, Ch. O'Connor, A. L. Odell und S. S. Sih, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4627.

tion unter gleichen Bedingungen eine Geschwindigkeit von 1.10^{-4} s^{-1}, aufweisen muß (nach einer Formel von Copestake und Uri[5] berechnet). Der katalytische Effekt der Protonierung auf die Redoxreaktion[6] und auf den ^{18}O-Isotopenaustausch, ist ebenfalls im Einklang mit dem Hydratisierungsmechanismus von Murgulescu und Oncescu.[3] Die Protonenbindung bewirkt die Verminderung der elektrostatischen M^{3+}-L-Anziehung, erleichtert die Abspaltung einer -CO_2H-Oxalat-Hälfte von dem Zentralion, und dadurch die Monohydratisierung.

Angaben für die photochemische Reaktion substituierter Oxalationen gibt es nur wenige : $[Cr(C_2O_4)_3]^{-3}$, in wäßriger Lösung mit Resonanzlinen einer Quecksilberlampe im Vakuum bestrahlt, bildet CO_2 mit einer Quantenausbeute $\varphi = 0{,}016$ bei $pH = 5{,}4$. Das Anwachsen des pH-Wertes vermindert diesen φ-Wert, was für die größere Reaktivität des Komplexions mit einem monokoordinierten Oxalation spricht (Protonenbindung muß die Monoabspaltung fördern). Unter denselben Bedingungen ergibt *cis* $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ eine größere Quantenausbeute, $\varphi = 0{,}050$.[7]

2 EINFLUSS DER SUBSTITUTION AUF DIE ELEKTRONENDONATORFÄHIGKEIT DES OXALATANIONS

Die folgenden Überlegungen werden im Rahmen der Monoelektronäherung (jedes Elektron in einem mittleren Potentialfeld der Kerne und der anderen Elektronen), der Theorie des Ligandenfeldes entwickelt. Die Wirkung der Substitution (oder der Protonenanlagerung auf die Redoxreaktion wird durch die Veränderung der Energie des höchstbesetzten Orbitals des $C_2O_4^{2-}$ -Ions (ε^{Ox}_{HO}) und des tiefsten nicht völlig besetzten Orbitals des zentralen Kations (ε^{M}_{LE}) hervorgerufen : der Elektronenübergang zwischen diesen Orbitalen ist die eigentliche Redoxreaktion.

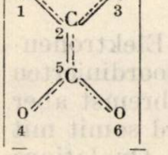
Eine Ligandensubstitution wird den ε^{Ox}_{HO}-Wert nicht verändern, wohl aber die Abspaltung des Oxalations von einem Koordinationspunkt. Die Molekular-Orbitale des $C_2O_4^{2-}$-Ions sind in Tabelle 2 wiedergegeben, so wie sie vermittels der Methode der Molekülorbitale nach Hückel mit den Streitwieser-Parametern[8]

$$\alpha_0 = \alpha + 2\beta, \quad \beta_{CO} = 1{,}1\beta, \quad \beta_{CC} = 0{,}9\beta$$

berechnet wurden.

Tabelle 2

Molekular-Orbitale des $C_2O_4^{2-}$-Ions



$$\varepsilon_6(b_{2g}) = \alpha - 1{,}325\beta\,;\ \Phi_6 = 0{,}221(\varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_4 - \varphi_6) - 0{,}644\,(\varphi_2 - \varphi_5)$$
$$\varepsilon_5(b_{3u}) = \alpha - 0{,}006\beta\,;\ \Phi_5 = 0{,}303(\varphi_1 + \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_6) - 0{,}558\,(\varphi_2 - \varphi_5)$$
$$\varepsilon_4(a_u) = \alpha + 2{,}000\beta\,;\ \Phi_4 = 0{,}500(\varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_6)$$
$$\varepsilon_3(b_{1g}) = \alpha + 2{,}000\beta\,;\ \Phi_3 = 0{,}500\,(\varphi_1 - \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_6)$$
$$\varepsilon_2(b_{2g}) = \alpha + 2{,}725\beta\,;\ \Phi_2 = 0{,}454\,(\varphi_1 - \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_6) + 0{,}300\,(\varphi_2 + \varphi_5)$$
$$\varepsilon_1(b_{3u}) = \alpha + 3{,}206\beta$$

-8π Elektronen, $q_0 = 1{,}724$, $q_c = 0{,}560$ –

---

[5] T. B. Copestake und N. Uri, *Proc. Roy. Soc.*, A. **228**, 252 (1955).

[6] J. R. W. Olliff und A. L. Odell, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2451.

[7] J. M. A. Malati und M. W. Raphael, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 915 (1966).

[8] A. Streitwieser Jr., „Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", V. Kap., John Wiley, New York, London, 1961.

Die Bindung eines O-Atoms an das Zentralion vergrößert dessen Elektronegativität : α_0 wird $\alpha + (2 + \eta)\ \beta$ anstatt $\alpha + 2\beta$. Zwei O-Atome (1 und 4) des $C_2O_4^{2-}$-Ions sind an das Zentralion gebunden. Dementsprechend werden $(\delta\alpha_1 = \delta\alpha_4 = \eta\beta)$:

$$\varepsilon(\Phi_3) = \varepsilon(\Phi_4) = \alpha + (2 + 0{,}5\ \eta)\ \beta \tag{5}$$

Bei dem an einer einzigen Stelle gebundenen $C_2O_4^{2-}$ -Ion (nur $\delta\alpha_1 = = \eta\beta$) wird :

$$\begin{aligned} \varepsilon(0{,}707\ \Phi_3 + 0{,}707\ \Phi_4) &= \alpha + (2 + 0{,}5\ \eta)\ \beta\ ; \\ \varepsilon(0{,}707\ \Phi_3 - 0{,}707\ \Phi_4) &= \alpha + 2\beta \end{aligned} \tag{6}$$

Das monokoordinierte Oxalation, mit $\varepsilon_{HO}^{OX} = \alpha + 2\beta$ muß demzufolge ein besserer Elektronendonator als das doppeltkoordinierte Ion sein $\varepsilon_{HO}^{OX} = \alpha + (2 + 0{,}5\ \eta)\ \beta$, was den Mechanismus der Monohydratisierung berechtigt.

Beim Malonation (Tabelle 3) ist der induktive Effekt des Zentralions auf das Donatororbital (ε_{HO}^{Mal}) wegen der Unterbrechung der Konjugation durch die CH_2-Gruppe für das doppelt koordinierte Malonation doppelt :

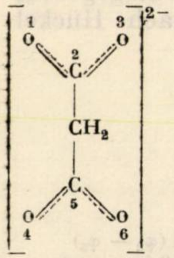
$$\varepsilon_2' = \varepsilon_2'' = \alpha + (2 + \eta)\ \beta \tag{7}$$

während er für das monokoordinierte wie folgt ist :

$$\varepsilon_2' = \alpha + 2\beta\ ;\ \ \varepsilon_2'' = \alpha + (2 + \eta)\ \beta \tag{8}$$

Tabelle 3

Molekular-Orbitale des Malonations



$$\begin{aligned}
\varepsilon_3' &= \alpha - 0{,}85\beta & \Phi_3' &= 0{,}521\ (\varphi_1 + \varphi_3) - 0{,}675\varphi_2 \\
\varepsilon_3'' &= \alpha - 0{,}85\beta & \Phi_3'' &= 0{,}521\ (\varphi_4 + \varphi_6) - 0{,}675\varphi_5 \\
\varepsilon_2' &= \alpha + 2{,}00\beta & \Phi_3' &= 0{,}707\ (\varphi_1 + \varphi_3) \\
\varepsilon_2'' &= \alpha + 2{,}00\beta & \Phi_3'' &= 0{,}707\ (\varphi_4 - \varphi_6) \\
\varepsilon_1' &= \alpha + 2{,}83\beta & \Phi_1' &= 0{,}621\ (\varphi_1 + \varphi_3) + 0{,}479\ \varphi_2 \\
\varepsilon_1'' &= \alpha + 2{,}85\beta & \Phi_1'' &= 0{,}621\ (\varphi_4 + \varphi_3) + 0{,}479\ \varphi_5
\end{aligned}$$

8π – Elektronen, $q_0 = 1{,}772$, $q_c = 0{,}460$

Die Fähigkeit des monokoordinierten Malonations als Elektronendonator $(\varepsilon_{HO}^{Mal} = \alpha + 2\beta)$ muß gleich derjenigen des monokoordinierten Oxalations sein. Die doppelte Kelatisierung des Malonations bremst aber die inneren Drehungen um die zwei O_2C-CH_2-Axen und wird somit mit einem größeren Entropieaufwand als die Kelatisierung des Oxalations stattfinden. Darum sollten die Trimalonatkomplexe thermodynamisch weniger stabil als die Trioxalatkomplexe sein, und da die Bedingung der Monohydratisierung die Oxidoreduktionsgeschwindigkeit bremst, sollten die Trimalonate schneller reagieren.

3. EINFLUSS DER SUBSTITUTION AUF DIE ELEKTRONENAKZEPTORFÄHIGKEIT DES ZENTRALIONS

Die Symmetrie der Trioxalationen ist ungefähr oktaedrisch. Vom 5-d Orbital des Zentralions, werden 2($d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}) von der σ-antibindenden Kraft der Liganden stark nach höheren Energien verschoben (um den Anteil $\Delta\sigma$) während die anderen drei (d_{xy}, d_{yz} und d_{xz}) von der π-antibindenden Kraft der Liganden, nur wenig oder gar nicht nach höheren Energien verschoben werden (um den Anteil $\Delta\pi$).[9]

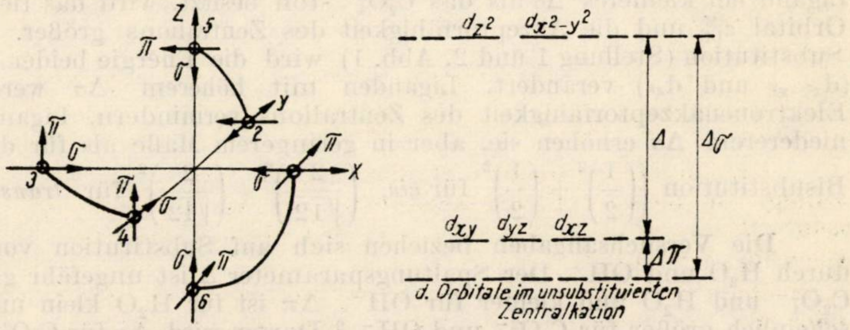


Abb. 1. — Energie-Niveaus in Trioxalatkomplexen.

Tabelle 4

Sym.	d-Orbital	σ-Orbitale	π-Orbitale (nur der O-Atome des $C_2O_4^{2-}$-Ions)
e_g	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1+\sigma_3-\sigma_2-\sigma_4)$	
	d_{z^2}	$\frac{1}{\sqrt{12}}(2\sigma_5+2\sigma_6-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4)$	
t_{2g}	d_{xy}		$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_1-\pi_2)$
	d_{yz}		$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_4-\pi_6)$
	d_{xz}		$\frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_3-\pi_5)$

Die Umstände sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Die Linearkombinationen der Orbitale der σ- und π-Liganden, welche mit je einem d-Orbital in Wechselwirkung treten, sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

---

[9] J. H. GRAY, *J. Chem. Educ.*, **41**, 2 (1964).

Mit Ausnahme des V^{3+}- und des Ti^{3+}- Ions wird das Elektron von dem d_{z^2}- oder $d_{x^2-y^2}$- Orbital akzeptiert. Die Substitution der Oxalationen in einem Koordinationspunkt (Punkt 5, Abb. 1) oder in zwei Koordinationspunkten in *trans*-Stellung (Punkte 5 und 6, Abb. 1) wird nur von dem d_{z^2}-Orbital verspürt. Wenn der neue Ligand eine größere antibindende Kraft ($\Delta\sigma$) als das Oxalation aufweist, bleiben $d_{x^2-y^2}$ mit ε_{LE}^{M} und die Akzeptorfähigkeit des Zentralions unverändert. Wenn aber der neue Ligand ein kleineres $\Delta\sigma$ als das $C_2O_4^{2-}$ -Ion besitzt, wird das tiefere d_{z^2}-Orbital ε_{LE}^{M} und die Akzeptorfähigkeit des Zentralions größer. Bei *cis*-Substitution (Stellung 1 und 2, Abb. 1) wird die Energie beider Orbitale ($d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}) verändert. Liganden mit höherem $\Delta\sigma$ werden die Elektronenakzeptorfähigkeit des Zentralions vermindern. Liganden mit niedererem $\Delta\sigma$ erhöhen sie, aber in geringerem Maße als für die *trans*-Bisubstitution $\left(\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 \text{ für } cis,\ \left(\frac{2}{\sqrt{12}}\right)^2 + \left(\frac{2}{\sqrt{12}}\right)^2 \text{ für } trans\right)$.

Die Versuchsangaben beziehen sich auf Substitution von $C_2O_4^{2-}$ durch H_2O und OH^-. Der Spaltungsparameter Δ ist ungefähr gleich für $C_2O_4^{2-}$ und H_2O und kleiner für OH^-. $\Delta\pi$ ist für H_2O klein und wahrscheinlich größer für $C_2O_4^{2-}$ und OH^-.[9] Darum wird $\Delta\sigma$ für $C_2O_4^{2-}$ größer sein als für H_2O und OH^-. Die Reihenfolge für das Anwachsen der Redoxreaktivität muß demgemäß folgende sein:

$$[M^{III}(C_2O_4)_3]^{-3} < cis\ [M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-,\ cis\ [M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)]^{-2} <$$
$$< trans\ [M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-,\ trans\ [M^{III}(C_2O_4)_2(H_2O)(OH)]^{-2}. \qquad (9)$$

Die Monohydratisierung mit Abspalten eines $C_2O_4^{2-}$ -Ions von einem Koordinationspunkt wird ebenfalls die Elektronenakzeptorfähigkeit des Zentralions erhöhen.

Die versuchsmäßig erzielte Reihenfolge (2) stimmt gut mit der Reihenfolge (9) überein. Ebenso auch die im ersten Abschnitt vermerkte, größere photochemische Reaktivität des *cis* $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$ -Ions in Vergleich zum $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$-Ion. Die versuchsmäßig erzielte Reihenfolge (2a) für die Mangani-Komplexe stimmt mit der theoretischen Reihenfolge (9) nicht überein; die Aktivierungsenergie beider *cis*-Komplexverbindungen ist aber größer als diejenige der *trans*-Komplexverbindungen, wie es von der Reihenfolge (9) verlangt wird. Die Diskordanz könnte auch von der relativ kleineren Stabilität der Mangani-Komplexe hervorgerufen werden, was einen größeren Anteil der teilweise hydratisierten Zwischenkomplexe an der Reaktion zufolge haben kann.

4. EINFLUSS DER SUBSTITUTION AUF DIE $^1T_1$—$^3T_2$-ENTARTUNG

Die sehr kleine Quantenausbeute bei Anregung der $^1T_1$-Bande des $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ -Ions, wurde in Mitteilung I[1] durch die Quasientartung der $^1T_1$- und $^3T_2$-Zustände erklärt, was eine, durch schnelle radiationslose Übergänge hervorgerufene Desaktivierung des $^1T_1$-Zustandes zufolge haben muß.

Die Energie dieser Zustände ist[10]

$$E\,(^1T_1) = E\,(^3T_2) = \varepsilon\,(d_{eg}) - (dt_{2g}) - 8\,B \qquad (10)$$

wenn die ungefähre Beziehung, $B = 4C$, zwischen den Racah-Parametern angenommen wird. Die je drei Orbital-Energien, welche diese Zustände charakterisieren, sind[10] für die $^1T_1$-Zustände:

$$\varepsilon\,(d_{x^2-y^2}) - \varepsilon\,(d_{xy})$$

$$\frac{3}{4}\,[\varepsilon\,(d_{z^2}) - \varepsilon\,(d_{xz})] + \frac{1}{4}\,[\varepsilon(d_{x^2-y^2}) - \varepsilon\,(d_{xz})] \qquad (11\ a)$$

$$\frac{3}{4}\,[\varepsilon\,(d_{z^2}) - \varepsilon\,(d_{yz})] + \frac{1}{4}\,[\varepsilon\,(d_{x^2-y^2}) - \varepsilon\,(d_{yz})]$$

und für die $^3T_2$-Zustände:

$$\varepsilon\,(d_{z^2}) - \varepsilon\,(d_{xy})$$

$$\frac{1}{4}\,[\varepsilon\,(d_{z^2}) - \varepsilon\,(d_{xz})] + \frac{3}{4}\,[\varepsilon\,(d_{x^2-y^2}) - \varepsilon\,(d_{xz})] \qquad (11\ b)$$

$$\frac{1}{4}\,[\varepsilon\,(d_{z^2}) - \varepsilon\,(d_{yz})] + \frac{3}{4}\,[\varepsilon\,(d_{x^2-y^2}) - \varepsilon\,(d_{yz})]$$

Substitutionen, welche die Entartung der $d_{x^2-y^2}$- und d_{z^2}-Orbitale spalten, besonders eine *trans*-Bisubstitution eines $C_2O_4^{2-}$-Ions durch Liganden mit stark verschiedenen Δ-Parametern, müßten die $^1T_1 - {}^3T_2$-Entartung spalten. Die entsprechenden substituierten Oxalatverbindungen müßten eine erhöhte Quantenausbeute der Redoxreaktion bei Anregung in der ersten dd-Bande ($^1T_1$-Bande) hervorrufen.

---

[10] J. S. Griffith, „The Theory of Transition Metal Ions", Cambridge, 1964, Tab. 11,3 und A40.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 763–770 (1967)

ДЕЙСТВИЕ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ГЕКСАММИНКОБАЛЬТА

И. Г. МУРГУЛЕСКУ и И. МИХАЛЧА

Лаборатория физической химии Бухарестского университета, Bd. Republicii, 13

Получена 27 февраля 1967 г.

Изучается кинетика и механизм разложения гексамминкобальтихлорида в водных растворах под действием ионизирующих излучений. Разложение комплекса $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ протекает по восстановительному механизму Co^{+3} до Co^{+2} атомами водорода, полученными при радиолизе воды.

Исследуется влияние концентрации растворов комплекса, pH и некоторых веществ, акцентирующих радикалы (глюкоза, $NaNO_2$, H_2O_2), на радиохимический выход разложения. Энергия активизации реакции равна 1,58 ккал.

Радиолиз водных растворов комплексных аминов составлял объект небольшого количества работ.[1–4] Механизм разложения этих комплексов в растворах под действием ионизирующих излучений мало изучен. Изучение влияния лигандов на радиолитическую устойчивость центрального иона является особенно важным вопросом, так как оно в некоторой степени может пролить свет на механизм радиолиза веществ.

В настоящей работе изучается радиолиз хлорида гексамминкобальта в водном растворе и влияние некоторых факторов на выход разложения этого комплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гексаммин кобальта $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ был получен и очищен по методу, описанному в литературе.[5] Остальные вещества, как H_2O_2, HCl, H_2SO_4, глюкоза, $NaNO_2$, использованные в работе были « химически чисты ».

Растворы приготовлялись непосредственно перед каждым опытом трижды перегнанной водой. Водные растворы хлорида гексамминкобальта были облучены

---

[1] А. В. Егунов и П. Т. Долин, *Доклады Акад. наук СССР*, **142**, 1 (1962).

[2] Л. Н. Неокладнова и Г. А. Шагисултанова, *Доклады Акад. наук СССР*, **149**, 5 (1963).

[5] Л. Н. Неокладнова и Г. А. Шагисултанова, *Радиохимия*, **3**, 305 (1964).

[4] D. Katakis и A. O. Allen, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1359 (1964).

[5] Н. Г. Ключников, ,,Руководство по неорганическому синтезу'', Изд. « Химия », Москва, 1965.

от источника γ-излучений Co^{60} активностью 50 г-экв Ra. Методика облучения и форма ячейки, в которой облучались растворы комплекса, описаны в одной из предыдущих работ.[6] Мощность дозы была определена с помощью дозиметра Фрике, а выход $G(Fe^{+3})$ брался равным 15,6. Все опыты проводились при мощности дозы $4{,}5 \cdot 10^{15}$ эв/мл. сек.

Изменение концентрации комплекса определялось спектрофотометрически, измеряя оптическую плотность облученных растворов при 470 ммк. Изменение pH со временем облучения было измерено с помощью стеклянного электрода на приборе «PHM-22 Radiometer Copenhaga».

РЕЗУЛЬТАТЫ

При облучении нейтральных водных растворов $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ образуется осадок $Co(OH)_2$*)[1] с большой степенью дисперсности. Проследить спектрофотометрическим методом за изменением концентрации комплекса в таких условиях не представляется возможным. Чтобы все же применить этот метод, а также чтобы изучить влияние pH на радиолиз гексаммина кобальта, в исходные растворы прибавлялась HCl в концентрациях от 0,005 М/л до 0,05 М/л. Концентрация комплекса изменялась от $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ М/л. При этих концентрациях можно пренебречь непосредственным действием излучения на комплекс, считая, что излучение полностью поглощается водой.

Разложение гексамминного комплекса облучением в этих условиях представляет собой реакцию нулевого порядка.

Как видно из рис. 1 и табл. 1, концентрация комплекса уменьшается линейно со временем облучения.

Таблица

Облучение растворов

0,005 М/л HCl				0,00666 М/л HCl				0,01	
t мин.	ε	$K_0 10^{-14}$	G	t мин.	ε	$K_0 10^{-14}$	G	t мин.	ε
0	0,9915	—	—	0	1,042	—	—	0	1,026
15	0,952	1,06	2,36	15	1,007	0,915	2,03	37	0,948
30	0,912	1,06	2,36	38	0,953	0,912	2,02	62	0,906
60	0,824	1,13	2,51	45	0,938	0,918	2,04	93	0,855
90	0,752	1,07	2,38	66	0,873	0,983	2,18	142	0,740
97	0,740	1,05	2,34	98	0,800	0,950	2,11	150	0,7195
98	0,737*)	1,05	2,234	150	0,668*)	0,949	2,11	212	0,554*)
Сред.		1,07	2,35	—	—	0,938	2,08	—	—

*) Дальнейший ход реакции проследить невозможно, так как концентрация HCl становится

---

[6] I. G. Murgulescu, T. Oncescu, J. Păun и I. Mihalcea, *Rev. Roumaine Chim.*, 12 (1967).

*) Осадок приобретает коричневый оттенок из-за примеси $Co(OH)_3$, которая может образоваться путем окисления $Co(OH)_2$ окислительными продуктами радиолиза воды.

Константа K_0 представляет собой число молекул комплекса в единице объема, разложенных в течение одной секунды, а G — выход $G(-[Co(NH_3)_6]^{+3})$.

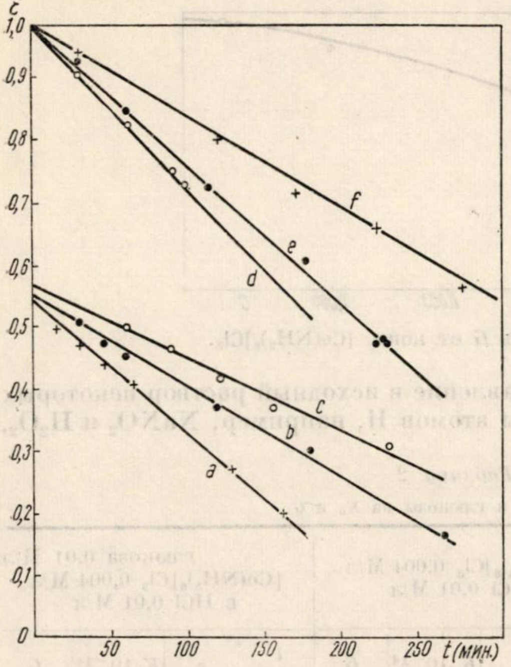


Рис. 1. — Зависимость изменения конц. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ от времени облучения.

Выход уменьшается с увеличением концентрации H^+-ионов (табл. 1). Так, G, равный 2,35 для раствора 0,004 М/л в 0,005 М/л HCl, уменьшается до 0,712 для той же концентрации комплекса, но при концентрации HCl, равной 0,05 М/л. Выход G повышается с увеличением концентрации комплекса (рис. 2).

Использование H_2SO_4 вместо HCl не приводит к значительному изменению выхода G при той же концентрации H^+-ионов. Таким образом, для раствора 0,004 М/л комплекса, в 0,01 М/л HCl, выход G равен 1,74, а для того же раствора комплекса, но в 0,01 Н H_2SO_4, G равен 1,73.

1

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 0,004 М/л в HCl

М/л HCl		0,02 М/л HCl				0,05 М/л HCl			
$K_0 10^{-14}$	G	t мин.	ε	$K_0 10^{-14}$	G	t мин.	ε	$K_0 10^{-14}$	G
—	—	0	0,9905	—	—	0	1,264	—	—
0,795	1,77	30	0,944	0,592	1,31	116	1,14	0,336	0,745
0,780	1,73	60	0,903	0,589	1,30	191	1,073	0,314	0,700
0,760	1,69	120	0,800	0,640	1,42	301	0,934	0,338	0,752
0,785	1,74	170	0,712	0,660	1,46	326	0,915	0,336	0,743
0,795	1,77	278	0,559	0,628	1,39	360	0,898	0,320	0,712
0,790	1,75	503	0,261	0,586	1,30	793	0,549	0,282	0,627
0,784	1,74	—		0,615	1,36			0,321	0,712

настолько мала, что начинает выпадать осадок $Co(OH)_2$.

В присутствии глюкозы, которая является акцептором радикалов OH, разложение комплекса также представляет собой реакцию нулевого порядка, но с более повышенным выходом (табл. 2).

Как видно, значение выхода G, равное 1,74 для концентрации комплекса 0,004 М/л в 0,01 М/л HCl, увеличилось до 2,17, когда раствор содержал 0,01 М/л глюкозы. Прибавление в исходный раствор некоторых веществ, известных как акценторы атомов H, например, $NaNO_2$ и H_2O_2,

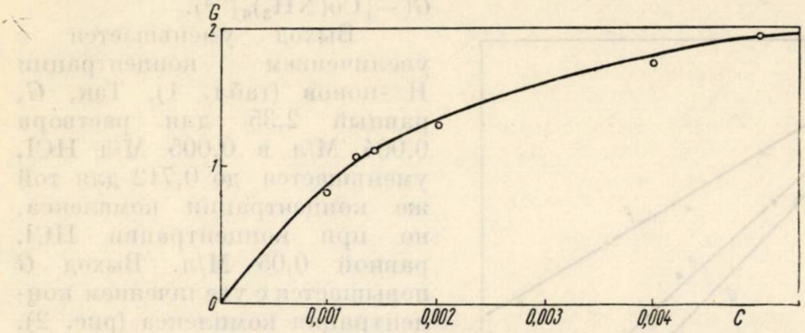


Рис. 2. — Зависимость G от конц. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

Таблица 2

Влияние $NaNO_2$ и глюкозы на K_0 и G

$NaNO_2$ 0,01 М/л $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 0,004 М/л в HCl 0,01 М/л				$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 0,004 М/л в HCl 0,01 М/л				глюкоза 0,01 М/л $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 0,004 М/л в HCl 0,01 М/л			
t мин.	ε	$K_0 10^{-14}$	G	t мин.	ε	$K_0 10^{-14}$	G	t мин.	ε	$K_0 10^{-14}$	G
0	1,007	—	—	0	1,026	—	—	0	1,044		
62	0,902	0,675	1,49	37	0,948	0,795	1,770	30	0,970	0,945	2,10
120	0,798	0,690	1,53	62	0,906	0,780	1,730	60	0,8885	0,997	2,22
177	0,6985	0,690	1,53	93	0,855	0,760	1,690	66	0,8735	0,991	2,20
210	0,6490	0,680	1,51	142	0,740	0,785	1,740	150	0,678	0,930	2,08
				212	0,554	0,790	1,750	150	0,647	1,020	2,27
Сред.		0,684	1,515			0,782	1,736			0,977	2,17

Таблица 3

Зависимость G от температуры: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 0.002 М/л в 0.01 М/л HCl

19° C			30° C			38° C			50° C		
t мин.	ε	G	t мин.	ε	G	t мин.	ε	G	t мин.	ε	G
0	0,513	—	—	0,446			0,516		0	0,500	
60	0,421	1,32	65	0,351	1,44	60	0,396	1,54	60	0,387	1,67
90	0,380	1,28	70	0,335	1,42	70	0,386	1,60	118	0,282	1,64
104	0,360	1,28	120	0,274	1,42	91	0,360	1,49	150	0,223	1,61
110	0,343	1,31	187	0,180	1,41	150	0,260	1,49	190	0,154	1,66
Сред.		1,30			1,42			1,53			1,645

приводит к уменьшению выхода разложения комплекса. Так, если вышеуказанный раствор содержит 0,01 М/л $NaNO_2$, выход G уменьшается до 1,52 (табл. 2). При добавлении 0,02 М/л H_2O_2 в раствор 0,002 М/л комплекса в 0,01 М/л HCl выход G уменьшается от 1,35 до 1,12.

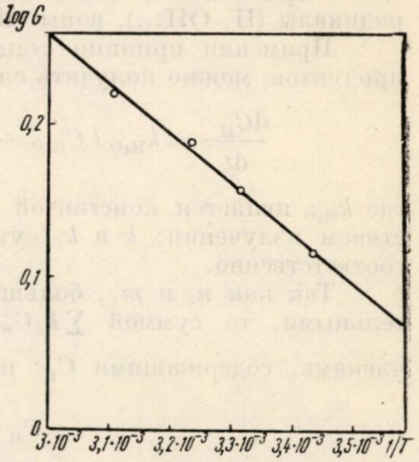


Рис. 3. — Зависимость G от температуры.

Изучение влияния температуры на скорость распада комплекса показало, что выход G изменяется с температурой по простому закону, типа Аррениуса (табл. 3):

$$G = Ae^{-\frac{E}{RT}}.$$

Графическое изображение log G в зависимости от $1/T$ дано на рис. 3. Определенная таким образом кажущаяся энергия активации равна 1,58 ккал/моль.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Преобладающий процесс разложения гексамминкобальтихлорида в водных растворах под действием ионизирующих излучений является косвенным процессом восстановления Co^{+3} радикальными продуктами, возникающими при радиолизе воды.

Если принять в качестве восстановителя атом водорода, то процесс восстановления можно представить в виде следующей реакции:

$$[Co(NH_3)_6]^{+3} + H \longrightarrow Co(NH_3)_6^{+2} + H^+. \qquad (1)$$

В кислой среде гексаммин кобальта (II) приводит к Co^{+2} и NH_4^+:

$$[Co(NH_3)_6]^{+2} + 6\,H^+ \longrightarrow Co^{+2} + 6\,NH_4^+$$

В щелочной или в нейтральной средах выпадает осадок Co(OH) или другая основная соль:

$$[Co(NH_3)_6]^{+2} + 6\,H_2O \longrightarrow Co(OH)_2 + 6\,NH_4^+ + 4\,OH^-.$$

Кинетическим уравнением процесса (1) является:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)\,C_H,$$

где a представляет собой начальную концентрацию комплекса, а x — уменьшение концентрации.

Для оценки концентрации C_H атомов водорода предположим, что некоторое число молей воды, пропорционально мощности дозы излучения, распадается по реакции.

$$\nu\,H_2O \xrightarrow{I} \nu\,H + \nu\,OH, \qquad (2)$$

за которой следует ряд реакций с участием атомного водорода:

$$n_i \mathrm{H} + m_i \mathrm{R} \longrightarrow \text{продукты}, \tag{3}$$

где I представляет собой мощность дозы излучения, а R могут быть радикалы (H, OH...), ионы (H^+...) или молекулы (H_2O_2...).

Применяя принцип стационарных концентраций промежуточных продуктов, можно получить следующее уравнение:

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{H_2O}}\, I\, C^{\nu}_{\mathrm{H_2O}} - k(a-x)\, C_{\mathrm{H}} - \sum_i k_i C_H^{n_i} C_R^{m_i} = 0, \tag{4}$$

где $k_{\mathrm{H_2O}}$ является константой скорости реакции распада воды под действием излучений; k и k_i суть константы скорости реакций (1) и (3), соответственно.

Так как n_i и m_i, больше единицы, а C_{H} и C_R являются незначительными, то суммой $\sum_i k_i C_H^{n_i} C_R^{m_i}$ можно пренебречь по сравнению с членами, содержащими C_{H}; при этом получится

$$C_{\mathrm{H}} = \frac{k_{\mathrm{H_2O}} I C^{\nu}_{\mathrm{H_2O}}}{k(a-x)}, \tag{5}$$

и кинетическое уравнение принимает следующий вид:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} k_{\mathrm{H_2O}} I C^{\nu}_{\mathrm{H_2O}} = AI = k_0. \tag{6}$$

Таким образом, получается кинетическое уравнение для реакции нулевого порядка; скорость реакции постоянна для постоянной мощности дозы излучения.

После интегрирования уравнения (6) получается:

$$x = k_0 t. \tag{7}$$

Это уравнение хорошо подтверждается экспериментальными данными, что видно из рис. 1 и табл. 1.

В процессе восстановления Co^{+3} может принимать участие также и гидратированный электрон [7,8]:

$$[\mathrm{Co(NH_3)_6}]^{+3} + \mathrm{e}^-_{\mathrm{oq}} \longrightarrow [\mathrm{Co(NH_3)_6}]^{+2}, \tag{8}$$

а $[Co(NH_3)_6]^{+2}$ в кислой среде распадается с образованием Co^{+2} и NH_4^+.

При постоянной мощности дозы концентрация гидратированных электронов также постоянна, а процесс восстановления является, как и в случае атомов водорода, реакцией нулевого порядка. Однако, непосредственное участие гидратированных электронов в процессе восстановления Co^{+3} менее вероятно в кислой среде, так как в этой среде имеет место реакция

$$\mathrm{H}^+ + \mathrm{e}^-_{\mathrm{oq}} \xrightarrow{k'} \mathrm{H}, \tag{9}$$

---

[7] F. S. Dainton и S. A. Sillin, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 223.

[8] J. H. Baxendale, E. M. Fieldon и J. L. Keene, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 242.

протекающая с большой скоростью: k' имеет значение от $2{,}06 \cdot 10^{10}$ л/моль. сек [9] до $2{,}36 \cdot 10^{10}$ л/моль. сек [10] в слабокислых растворах.

По изменению pH со временем облучения было рассчитано число ионов H^+ добавленной соляной кислоты, израсходованных при распаде каждой молекулы комплекса. Это число было экспериментально найдено равным 5. Шестой ион H^+, необходимый для распада иона $[Co(NH_3)_6]^{+2}$, получается из реакции (1), что является доказательством непосредственной реакции атома водорода с $[Co(NH_3)_6]^{+3}$.

К такому же заключению приводит как увеличение выхода разложения комплекса в присутствии глюкозы, так и уменьшение выхода при наличии H_2O_2 и $NaNO_2$.

Увеличение выхода G при наличии глюкозы, вероятно, объясняется реакцией между глюкозой и радикалами OH, которая уменьшает вероятность реакции

$$H + OH \longrightarrow H_2O \qquad (10)$$

и, таким образом, остается большее количество атомов, способных реагировать с комплексом.

$$\text{Реакции } H_2O_2 + H \longrightarrow OH + H_2O \qquad (11)$$

$$NO_2^- + H \longrightarrow NO + OH^- \qquad (12)$$

могут конкурировать с реакцией (1) и, в действительности, разложение комплекса происходит с меньшим выходом в присутствии этих веществ.

Уменьшение выхода разложения комплекса с увеличением концентрации H^+-ионов можно объяснить протеканием реакции

$$H + H^+ \longrightarrow H_2^+, \qquad (13)$$

отмеченной многими исследователями,[11–14] которая может конкурировать с реакцией (1).

Результатом реакции (13) является образование иона H_2^+, который, как известно, обладает окислительными свойствами. Из измерений уменьшения выхода G с повышением концентрации ионов водорода в исходном растворе можно найти простое выражение зависимости этих двух величин:

$$G = \frac{G_0}{C_{H^+}^{1/2}}, \qquad (14)$$

где G_0 есть постоянная величина, зависящая от концентрации раствора комплекса. Из этого выражения видно, что при $C_{H^+} = 1$, $G = G_0$, то есть константа G_0 представляет собой выход G, когда концентрация ионов водорода равна единице.

---

[9] J. H. Baxendale, E. M. Fieldon, C. Capellas, J. M. Francis, J. V. Davis, M. Ebert, C. M. Gilbert, J. L. Keene, J. L. Lond, A. J. Swollow и J. M. Nosworthy, *Nature*, **201**, 468 (1964).

[10] S. Gordon, E. J. Hart, M. S. Matheson, J. Rabani и J. K. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1375 (1963).

[11] F. S. Dainton, *Radiation Res.*, **Suppl. 1**,1 (1959).

[12] W. G. Rothsild и A. O. Allen, *Radiation Res.*, **8**, 10 (1958).

[13] В. Н. Шубин и Л. Ж. Долин, *Доклады Акад. наук СССР*, **125**, 1298 (1959).

[14] Б. В. Ершлев и В. Г. Фирсов, *Доклады Акад. наук СССР*, **139**, 662 (1961).

Графическое изображение выхода G в зависимости от $\frac{1}{C_{H^+}^{1/2}}$ дает прямую (рис. 4), а угол наклона этой прямой определяет константу G_0.

Выражение (14) справедливо только для кислых растворов, где присутствуют ионы водорода. Оно было проверено для трех концентраций комплекса (рис. 4).

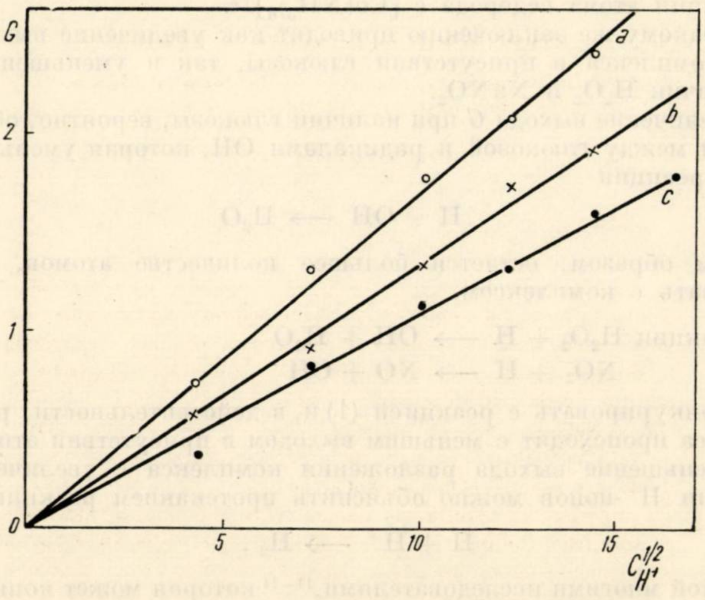


Рис. 4. — Зависимость G от конц. ионов водорода.

Эффект температуры на скорость радиолитического разложения $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ в водных растворах является положительным. Малое значение энергии активизации, равное 1,58 ккал/моль, доказывает, что реакция разложения комплекса является радикальной реакцией. По порядку величины, энергия активации процесса может быть интерпретирована приблизительно как энергия активации диффузии радикалов и ионов комплекса в растворе.

Изменение выхода G с концентрацией комплекса в растворах показано на рис. 2. Вначале выход растет быстрее, после чего стремится к постоянному значению. Качественно, это может быть объяснено тем, что когда концентрация растворенного вещества мала, радикалы имеют малую вероятность встретить молекулу и реагировать с ней. По мере того, как концентрация комплекса растет и его молекулы приближаются все более к зоне образования радикалов, вероятность их встречи с радикалами растет и, следовательно, растет и выход распада молекулы комплекса. Этот рост, однако, ограничен скоростью реакции между радикалом и растворенным веществом.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 771 – 781 (1967)

POTENTIOMETRIC AND THERMODYNAMIC STUDY OF MOLTEN SALT MIXTURES WITH COMMON CATION : NaI + NaCl, NaI + NaBr, NaBr + NaCl

S. STERNBERG and CONSTANŢA HERDLICKA
Institute of Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, str. Dumbrava Roşie, 23

Received January 24, 1967

A thermodynamic study on binary mixtures of molten alkali halides by means of a potentiometric method for e.m.f. measurements in concentration cells with gaseous electrodes and a quartz membrane is presented. The thermodynamic activity, the activity coefficient, and the excess partial molar free enthalpy of NaI in the mixtures NaI + NaCl and NaI + NaBr and of NaBr in the mixtures NaBr + + NaCl have been measured from e.m.f. values. Excess thermodynamic properties of mixtures of alkali halides with a common cation are discussed. The exothermic part of the heat of mixing was shown to arise from the polarization energy. The systems of alkali halides with common cation behave as "athermal solutions", the deviations from ideality being of entropic nature.

The excess thermodynamic properties of the alkali halides with common cation of the $MeX_1 + MeX_2$ type are not measurable by the classic method of formation cells because of the difficulties met with when trying to achieve a reversible alkali electrode. However, the thermodynamic study of these mixtures is very important ; they represent ionic simple mixtures in which polarization of the common ion is very low and complex combinations are not present in the mixtures.

We solved the problem for the mentioned type of sodium mixtures as follows :

a) By using a quartz diaphragm which works as a reversible electrode towards the sodium ion.

b) By proposing utilization of some concentration cells, reversible towards the anion, with gaseous electrodes of bromine and iodine. Usually, reversible concentration cells towards cation are used for thermodynamic studies in molten salts.

The bromine reversible electrode was achieved by Hildebrand and Salstrom,[1] and improved by Lantratov and Shevliacova [2]; we made use of the method proposed by these authors. The iodine reversible electrode was recently achieved by Sternberg, Adorian and Galasiu [3, 4] and used in formations cells with silver and lead. [5] In the present work we propose to extend their use to concentration cells with mixtures of alkali halides.

---

[1] J. H. Hildebrand and E. Salstrom, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4257 (1932).

[2] M. F. Lantratov and T. H. Shevliacova, *Zhur. neorg. Khim.*, **4**, 1153 (1959).

The behaviour of glass or quartz electrodes in molten salts was studied by many researchers. In 1937, Lengyel [6] showed that in diluted solutions of NaCl in $PbCl_2$ the glass electrode is reversible for Na^+ ions. A systematic study of the quartz electrode was carried out during the last few years by Stern, who reached similar conclusions for AgCl + NaCl, AgBr + NaBr and other systems. [7-9] Lengyel's works referred to diluted solutions of molten salts, while Stern considered the activities equal to molar fractions. These authors did not use the quartz electrode for the study of excess thermodynamic properties in molten salts, being especially interested in the transport mechanism of electric current through quartz.

Ketelaar and collab.[10] used concentration cells with pyrex glass diaphragm to determine excess thermodynamic properties of molten salts of MeX_2 + NaX type assuming that through glass the current is carried exclusively by sodium ions. However, Ketelaar's cell can be used only up to 600° temperature. In a recent paper [11] we studied the PbX_2 + + NaX systems by using a quartz diaphragm and we obtained results in very good agreement with Ketelaar's results for the same systems. The quartz diaphragm has the advantage of being suited for use at temperatures over 600°. As the other authors unanimously admitted that the anions do not carry the current through quartz or glass, and that among cations sodium takes a major part in the transport of the current, we consider the quartz diaphragm as quite suitable for the systems studied by us where Na is the only cation.

In a previous paper [12] the e.m.f. of the cell

$$\mathrm{Br_2,C} \mid \mathrm{NaBr}\,(x_1)_{\mathrm{I}} \parallel \mathrm{quartz} \parallel \mathrm{NaBr}\,(x_1)_{\mathrm{II}} + \mathrm{NaCl}\,(x_2)_{\mathrm{II}} \mid \mathrm{C,\ Br_2} \qquad \mathrm{(I)}$$

having $(x_1)_{\mathrm{I}} = 1$, was measured.

The present paper gives the results for the following concentration cells:

$$\mathrm{I_2,\ C} \mid \mathrm{NaI}\,(x_1)_{\mathrm{I}} + \mathrm{NaCl}\,(x_2)_{\mathrm{I}} \parallel \mathrm{quartz} \parallel \mathrm{NaI}\,(x_1)_{\mathrm{II}} + \mathrm{NaCl}\,(x_2)_{\mathrm{II}} \mid \mathrm{C,\ I_2} \qquad \mathrm{(II)}$$

$$\mathrm{I_2,\ C} \mid \mathrm{NaI}\,(x_1)_{\mathrm{I}} + \mathrm{NaBr}\,(x_2)_{\mathrm{I}} \parallel \mathrm{quartz} \parallel \mathrm{NaI}\,(x_1)_{\mathrm{II}} + \mathrm{NaBr}\,(x_2)_{\mathrm{II}} \mid \mathrm{C,\ I_2} \qquad \mathrm{(III)}$$

$$\mathrm{Br_2,\ C} \mid \mathrm{NaBr}(x_1)_{\mathrm{I}} + \mathrm{NaCl}(x_2)_{\mathrm{I}} \parallel \mathrm{quartz} \parallel \mathrm{NaBr}(x_1)_{\mathrm{II}} + \mathrm{NaCl}(x_2)_{\mathrm{II}} \mid \mathrm{C,\ Br_2} \qquad \mathrm{(IV)}$$

In the first compartment a constant composition was maintained ($x_1 = 0.9$; $x_2 = 0.1$), while in the second, the molar fraction $(x_1)_{\mathrm{II}}$ changed from 0.4 to 0.9.

---

[3] S. Sternberg, I. Adorian and I. Galasiu, *Electrochim. Acta*, **11**, 385 (1966).

[4] S. Sternberg, I. Adorian and I. Galasiu, *J. Chim. Phys.*, **62**, 63 (1965).

[5] I. G. Murgulescu, S. Sternberg and M. Terzi, *Electrochim. Acta*, under press.

[6] B. M. Lengyel and A. Sammt, *Z. phys. Chem.*, **181**, 55 (1937).

[7] K. H. Stern, *J. Phys. Chem.*, **67**, 803 (1963).

[8] K. H. Stern and J. A. Stiff, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 893 (1964).

[9] K. H. Stern, *Chem. Rev.*, **66**, 355 (1966).

[10] C. G. M. Dijkhuis and J. A. A. Ketelaar, *Electrochim. Acta*, **11**, 1607 (1966).

[11] S. Sternberg and C. Herdlicka, *Electrochim. Acta (*to be published).

[12] S. Sternberg and C. Herdlicka, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 29 (1966).

The e.m.f. is given by the following relation:

$$E = -\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_1)_{II}}{(a_1)_I} + \frac{RT}{F}\left[t_{x_1^-}\ln\frac{(a_1)_{II}}{(a_1)_I} - t_{x_2^-}\ln\frac{(a_2)_I}{(a_2)_{II}}\right] \quad (1).$$

where $t_{x_1^-}$ represents the transport number of the halogen ion which takes part in the electrode process and $t_{x_2^-}$ has the same meaning for the other halogen ion.

The e.m.f. of the concentration cell with transport consists of:

$$E = E_{Nernst} + E_M$$

where

$$E_{Nernst} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_1)_{II}}{(a_1)_I}$$

and E_M, the membrane potential, is

$$E_M = \frac{RT}{F}\left[t_{x_1^-}\ln\frac{(a_1)_{II}}{(a_1)_I} - t_{x_2^-}\ln\frac{(a_2)_I}{(a_2)_{II}}\right]$$

If only the sodium ions take part in the current transport, the anions transport numbers are null and the membrane potential $E_M = 0$.

In our experiments $(x_1)_I$ being 0.9, it can be estimated that $(a_1)_I = (x_1)_I$. It follows that:

$$E = E_{Nernst} = -\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_1)_{II}}{(x_1)_I} \quad (2)$$

whence the activity of NaX component in the mixture was computed.

The excess partial molar free enthalpy was computed from the relation:

$$\overline{G_1^E} = RT\ln\gamma_1 \quad (3)$$

EXPERIMENTAL

The electrolytic cell shown in figure 1 was made of quartz membrane. The cell resistance was about $10^4\Omega$. The reversible gaseous electrodes were obtained by bubbling iodine respectively bromine into the melt, in the nearest neighbourhood of spectral carbon rods used as support for gas adsorption. A constant 220° temperature for iodine and 80° for bromine was maintained all through the track from the iodine or bromine tank to the outlet of

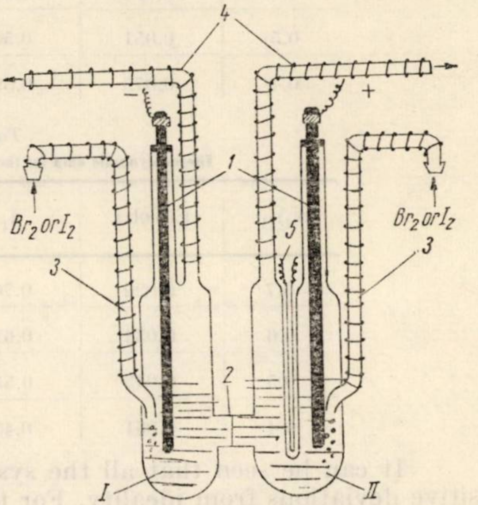


Fig. 1. — *1.* Spectral black carbon rods; *2.* Quartz membrane; *3.* The inlet of halogen; *4.* The outlet of halogen; *5.* Pt — Rt Rh thermocouple.

the gas from the cell. Some (2–3) hours were necessary to bubble the gas for allowing the potential to reach a constant value.

For the NaBr + NaCl system the same results have been obtained with both cells (I and IV) but the constant and reproducible values of the e.m.f. are sooner obtained in the cells containing all the ions of the mixture on both sides of the membrane.

For the cells with pure salt in both compartments :

$$I_2,\ C\,|\,NaI\,||\,\text{quartz}\,||\,NaI\,|\,C,\ I_2$$

$$Br_2,\ C\,|\,NaBr\,||\,\text{quartz}\,||\,NaBr\,|\,C,\ Br_2$$

the e.m.f. was ± 0.001 V, showing the absence of an asymmetrical potential.

The membrane of each cell must be processed by maintaining it in the sodium halides melts for about 20 hours to avoid the e.m.f. fluctuations.

All the chemically pure alkali halides were previously fused in an atmosphere of the respective halide acids to remove traces of water.

RESULTS

In tables 1, 2 and 3 the e.m.f. of concentration cells with NaI + NaCl, NaI + NaBr, NaBr + NaCl systems are given as well as the thermodynamic functions computed according to equations (2) and (3).

Table 1

Thermodynamic data for the NaI + NaCl system at 750°

$(x_1)_{II}$	E(Volt)	a_1	γ_1	$\overline{G}_1^E$ (cal)
0.7	0.021	0.709	1.013	26
0.6	0.034	0.612	1.020	40
0.5	0.051	0.505	1.010	20
0.4	0.073	0.393	0.983	−36

Table 2

Thermodynamic data for the NaI + NaBr system at 750°

$(x_1)_{II}$	E(Volt)	a_1	γ_1	$\overline{G}_1^E$ (cal)
0.7	0.022	0.701	1.001	2
0.6	0.034	0.612	1.020	40
0.5	0.043	0.553	1.106	205
0.4	0.061	0.451	1.127	243

It can be seen that all the systems are characterized by small positive deviations from ideality. For the first two mixtures no experimental measurements which could be used for comparison purposes, have been performed so far.

The results obtained in the present work for the NaBr + NaCl system are similar to the ones given in a previous paper,[12] and are also in satisfactory agreement with Flood's measurements[13] obtained by the study of exchange reaction:

Table 3

Thermodynamic data for the NaBr + NaCl system at 800°

$(x_1)_{II}$	E(Volt)	a_1	γ_1 Our results	γ_1 Flood's results	$\overline{G}_1^E$ (cal)
0.7	0.019	0.733	1.047	1.015	98
0.6	0.032	0.638	1.063	1.026	130
0.5	0.048	0.536	1.072	1.042	148
0.4	0.066	0.444	1.110	1.061	203

$$NaBr (l) + HCl (g) \rightleftharpoons NaCl (l) + HBr (g).$$

DISCUSSION

The data obtained in this paper complete other available references concerning the systems with common cations. In the following, some general considerations concerning the excess thermodynamic properties of such mixtures are made. For the heat of mixing, we resort to the experimental data in the literature, while for excess free enthalpy we use the experimental data obtained in this experiment.

a) *Heat of mixing*

Let us consider one mol of molten mixture AB + AC formed of N_B ions of B type and N_C ions of C type. The interaction energies of ionic groups are respectively U_{BB}, U_{CC}, U_{BC}. Using these notations, the problem can be formally treated as in the case of molecular solutions,[14] mentioning that the coordination number z refers to an ionic lattice which contains B and C ions.

The heat of mixing will be:

$$H^E = Bx_1x_2 \tag{4}$$

where $B = zNW$, and $W = U_{BC} - \frac{U_{BB}}{2} - \frac{U_{CC}}{2}$ represents the formation energy of a BAC group after the reaction; 1/2 BAB + 1/2 CAC = BAC.

---

[13] J. Toguri, H. Flood and T. Forland, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1502 (1963).

[14] I. Prigogin, "The molecular theory of solutions", North Holland, Amsterdam, 1957, p. 55.

Further we computed the interaction potential B by employing the two most representative theories of the heat of mixing in fused salts namely Forland's[15] and Lumsden's.[16,17]

The obtained data have been compared with experimental results.

According to Forland, the heat of mixing arises from Coulombic interaction of B and C ions existing in a BAC group.

In this case:

$$W = -A\left(\frac{e^2}{R_{AB}+R_{AC}} - \frac{e^2}{4R_{AB}} - \frac{e^2}{4R_{AC}}\right) = -\frac{1}{4}Ae^2\frac{(R_{AB}-R_{AC})^2}{R_{AB}R_{AC}(R_{AB}+R_{AC})}$$

and

$$B_{Coul} = -\frac{1}{4}zNAe^2\frac{(R_{AB}-R_{AC})^2}{R_{AB}R_{AC}(R_{AB}+R_{AC})} \qquad (5)$$

According to Forland the B and C ions are on a straight line with the A ion and therefore $z = 6$.

A represents the long range interaction of ions which is very necessary to be considered in the case of Coulombic interaction forces. The correct evaluation of A constant is a very difficult problem and it has not yet been solved satisfactorily.[17] We selected for A constant a value computed from Kleppa's experimental data.[18] Kleppa proposes for B_{Coul} the empirical relation:

$$B_{Coul} = -340\frac{(R_{AB}-R_{AC})^2}{(R_{AB}+R_{AC})^2}\text{Kcal}$$

Taking for the expression $\frac{R_{AB}\cdot R_{AC}}{R_{AB}+R_{AC}}$ which changes little from a system to another, an average value, $A = 0.98$ is obtained.

According to Lumsden's theory, the first component of the interaction potential is the polarization energy of the ion A by B and by C ions.

For BAC group Lumsden proposed the equation:

$$(U_{BC})_{pol} = -0.32\,\alpha\,e^2\left(\frac{1}{R^2_{AB}} - \frac{1}{R^2_{AC}}\right)^2$$

where α is the polarizability of the common ion.

The U_{BB} and U_{CC} energies being equal to zero, $W_{pol} = (U_{BC})_{pol}$. One obtains:

$$B_{pol} = -0.32\,zN\alpha\,e^2\left(\frac{1}{R^2_{AB}} - \frac{1}{R^2_{AC}}\right)^2 \qquad (6)$$

Because the ions A, B and C are on a straight line, $z = 6$.

---

[15] T. FORLAND, in "Fused Salts". Ed. B. R. Sundheim, McGraw-Hill, New York, 1964.

[16] J. LUMSDEN, *Discuss. Faraday Soc.*, **32**, 138 (1962).

[17] J. LUMSDEN, "Thermodynamics of molten salt mixtures", Academic Press, London. 1966.

[18] M. BLANDER, "Molten Salt Chemistry". Interscience, New York, 1964.

The second component in Lumsden's theory arises from the energies of the nonpolar London interactions between the B and C ions, the next nearest neighbours; these energies take the general form $U_L = -\frac{C}{R^6}$. In this case z = 12, and the distances between the ions BB, CC and BC are respectively $\sqrt{2}\, R_{AB}$, $\sqrt{2}\, R_{AC}$ and $\sqrt{R_{AB}^2+R_{BC}^2}$. For the London component the following relation is obtained:

$$B_L = z\,N\left(\frac{C_{BB}}{(2R_{AB}^2)^3} + \frac{C_{CC}}{(2R_{AC}^2)^3} - \frac{C_{BC}}{(R_{AB}^2+R_{AC}^2)^3}\right) \tag{7}$$

In table 4 the molar parameters of interaction, computed according to Lumsden's theory $B = B_{pol} + B_L$, are compared with the 4 $H_{0.5}^E$ values, where $H_{0.5}^E$ represents the heat of mixing at an equimolar composition. The comparison was made for all mixtures with common cation for which heat of mixing data are available. For the NaI + NaBr and NaI + NaCl systems there are no experimental data for comparison.

Table 4

Comparison of interaction parameters ($B_{cal,\,mol}$) computed in the present work with the experimental data obtained from calorimetric measurements

System	$\frac{R_{AB}-R_{AC}}{R_{AB}+R_{AC}}$	B_{Coul}	B_{pol}	B_L	$B=B_{Coul}+$ $+B_L$	$B=B_{pol}+P_L$	$4H_{0.5}^E$
(Cl–Br)Na	0.0286	– 271	– 27	+ 76	– 195	+ 49	190–110 ; +200*
(Br–I)Na	0.0404	– 630	– 41	+110	– 520	+ 69	—
(Cl–I)Na	0.0689	–1551	–136	+288	–1263	+152	—
(Cl–Br)Li	0.0338	– 424	– 17	+132	– 282	+115	+ 50
(Cl–Br)K	0.0239	– 175	– 43	+ 46	– 129	+ 3	+ 60 ; + 200*
(Cl–Br)Rb	0.0234	– 160	– 56	+ 37	– 123	– 19	+ 50 ; + 253*
(Br–I)Rb	0.0332	– 306	– 90	+105	– 201	+ 15	+120
(Cl–Br)Cs	0.0197	– 107	– 54	+ 31	– 76	– 23	– 30
(Br–I)Cs	0.0308	– 250	–108	+ 84	– 166	– 24	+100
(Cl–I)Cs	0.0506	– 687	–313	+215	– 462	– 98	+ 130

* I. G. Murgulescu and Marchidan's results.[19,20] The other values are taken from Kleppa's paper.[21]

The values of interionic distances and polarizability which interfere the computations are taken from Lumsden [17] while the London constant's are taken from Mayer [22]; these values are given in table 5. In the case of the B_L parameter, unlike Lumsden, we multiplied the values of C by 1.8 following Mayer's indications. [22] The calculation of polarization energy was performed according to Lumsden's work. [17]

---

[19] I. G. Murgulescu and D. I. Marchidan, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 793 (1964).

[20] I. G. Murgulescu, D. I. Marchidan and C. Telea, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1031 (1966).

[21] O. J. Kleppa, L. S. Hersh and J. M. Toguri, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2681 (1963).

[22] J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **1**, 270 (1933).

The interaction parameter $B = B_{Coul} + B_L$ was also compared with experimental data. B_{Coul} was computed by means of equation (5) and B_L of equation (6).

As it is easily seen in table 4, Lumsden's theory is in a much better agreement with the experimental data. B computed according to Forland shows very high negative values which do not coincide with the experimental data. The difference between the two theories can be better understood by means of figure 2, where the variation of the interaction parameters B_{Coul} and B_{pol} is represented as function of the magnitude $\frac{R_{AB} - R_{AC}}{R_{AB} + R_{AC}}$ for a certain number of molten mixtures. B_{pol} values for the mixtures with common anions are taken from one of Lumsden's computations[16] and B_{Coul} was computed by us according to equation (5). It can be seen that for mixtures with common anions both parameters assume close values. It can be noticed that B_{Coul} modifies following the same law both for mixtures with common anion and common cation.

Table 5

Interionic distances (A°)

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Cl^-	2.565	2.814	3.139	3.27	3.47
Br^-	2.745	2.980	3.293	3.427	3.61
I^-	3.000	3.231	3.526	3.663	3.84

London constants for like anions (cal. A^6 10^{20})

$Cl^- - Cl^-$, 289.19 ; $Br^- - Br^-$, 470.83 ; $I^- - I^-$, 960.78

Polarizabilities (α) of ions ($Å^3$)

Li^+, 0.073 ; Na^+, 0.228 ; K^+, 0.78 ; Rb^+, 1.25 ; Cs^+, 2.15

A clear difference exists for the B_{pol} between the two types of mixtures, which results from introducing the polarizability α into the computation.

B_{Coul} does not depend on the nature of the common anion but only on the geometric factor $\frac{R_{AB} - R_{AC}}{R_{AB} + R_{AC}}$. Were B_{Coul} to play a major role in the value of the heat of mixing, the mixtures with similar geometric factors would have had comparable as to the value and sign heats of mixing, no matter if the common ion A were an anion or a cation. However, the experimental data show a completely different behaviour ; while the mixtures with common anion have generally a negative heat of mixing[23] which increases with increasing values of the geometric factor, the mixtures with common cation[19-21] have small positive deviations which are not univoc functions of the geometric factor. This behaviour could be explained only by assuming that the exotherm component of the heat of

---

[23] L. S. Hersh and O. J. Kleppa, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1309 (1965).

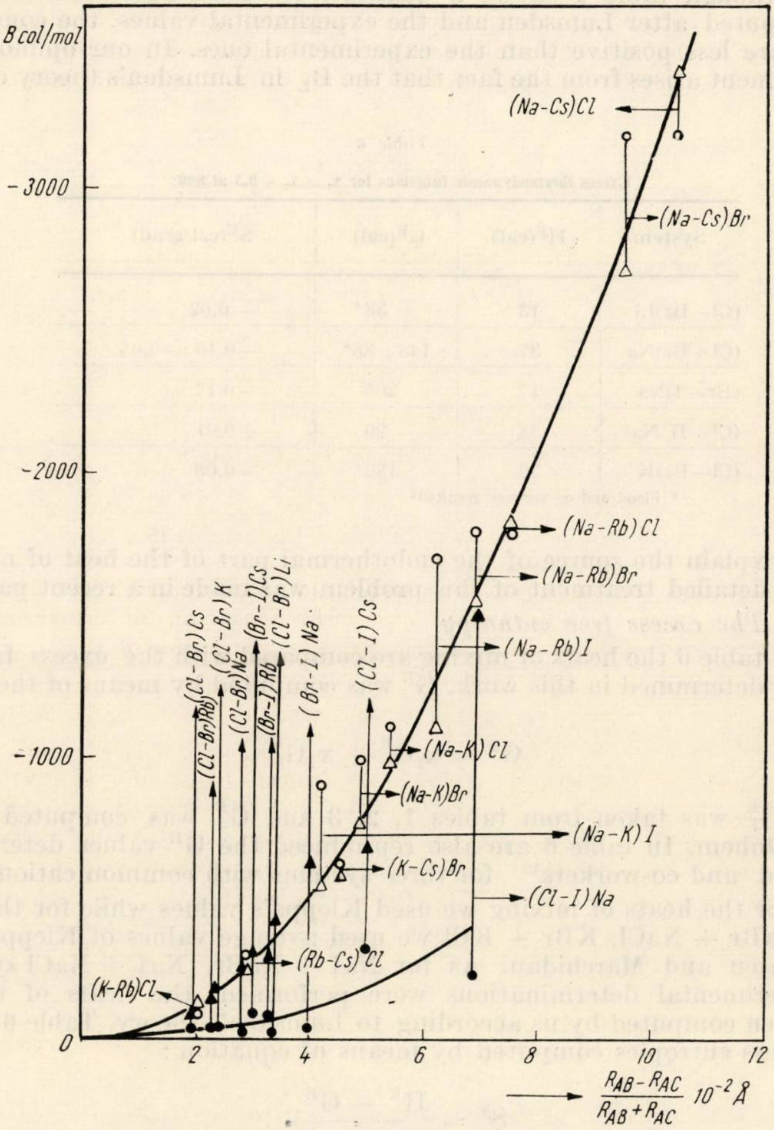


Fig. 2. — Change of the Coulombian and polarization interaction potentials *versus* the geometric factor $\frac{R_{AB} - R_{AC}}{R_{AB} + R_{AC}}$. —○—○ B_{pol} ; —△—△ B_{Coul} for systems with common anion; ●—● B_{pol} ; ▲—▲ B_{Coul} for systems with common cation.

mixing is B_{pol} according to Lumsden' s theory. As in mixtures with common cation the polarizability of common ion is low, B_{pol} and B_L take close values, but because of their opposite sign they tend to annul each other, what explains the quasi ideal behaviour of these mixtures.

Although table 4 shows a qualitatively good agreement between H^E computed after Lumsden and the experimental values, the computed values are less positive than the experimental ones. In our opinion this disagreement arises from the fact that the B_L in Lumsden's theory cannot wholly explain the source of the endothermal part of the heat of mixing. A more detailed treatment of this problem was made in a recent paper. [24]

Table 6

Excess thermodynamic functions for $x_1 = x_2 = 0.5$ at 800°

System	H^E(cal)	G^E(cal)	S^E(cal/grad)
(Cl–Br)Li	13	38*	– 0.02
(Cl–Br)Na	37	148 ; 88*	–0.10 ;–0.05
(Br–I)Na	17	205	–0.17
(Cl–I) Na	38	20	+0.01
(Cl–Br)K	32	132*	–0.08

* Flood and co-workers' results.[13]

b) *The excess free enthalpy*

In table 6 the heats of mixing are compared with the excess free enthalpies determined in this work. G^E was computed by means of the equation :

$$G^E = x_1\overline{G}_1^E + x_2\overline{G}_2^E$$

where $\overline{G}_1^E$ was taken from tables 1, 2, 3 and $\overline{G}_2^E$ was computed after Gibbs-Duhem. In table 6 are also reproduced the G^E values determined by Flood and co-workers[13] for three systems with common cation.

For the heats of mixing we used Kleppa's values while for the systems NaBr + NaCl, KBr + KCl we used average values of Kleppa, and Murgulescu and Marchidan. As for NaI + NaBr, NaI + NaCl systems no experimental determinations were performed, the heats of mixing have been computed by us according to Lumsden's theory. Table 6 shows the excess entropies computed by means of equation :

$$S^E = \frac{H^E - G^E}{T}.$$

As it can be seen for all systems the heats of mixing are quasi-null while excess free enthalpies assume relatively great positive values. The excess entropy takes generally negative values. Our results as well as Flood's results [13] lead to the unexpected conclusion that these systems might be considered as "athermal solutions", the deviations from ideality being mostly of entropic nature.

---

[24] S. STERNBERG and C. HERDLICKA, *Rev. Roumaine Chim.* (to be published).

The existence of negative excess entropies of the same magnitude as the ones given in table 6 seems to be a specific feature of many molten salts mixtures, such as $Me_IX + Me_{II}X$ and $AgX + MeX$, in which Me_I, Me_{II} and Me are alkali metals. In all these cases the quasichemical theory leads to too small results for S^E, and another plausible explanation was not given so far.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 783 – 790 (1967)

ABSORPTIONSSPEKTREN VON SUBSTITUIERTEN TRIPHEN-DIOXAZINVERBINDUNGEN

J. REICHEL, A. BALINT und A. DEMIAN

aus dem Laboratorium für Farbstoffe und Zwischenprodukte
der Akademie der Sozialistischen Republik Rumänien,
Wissenschaftliche Forschungsstelle, Timişoara, Bd. Mihai Viteazul, 24

Eingegangen am 17. November 1966

Es wurden mit Akzeptorgruppen *p*-substituierte 2, 5-Diarylamin-3,6-dichlor-1, 4-benzochinone durch oxydativen Ringschluß zu den entsprechenden Triphen-dioxazinverbindungen kondensiert und anschließend deren Absorptionsspektren in verschiedenen Solventien einem vergleichenden Studium unterworfen.

EINLEITUNG

In der Literatur werden zahlreiche Fälle von oxydativen Ringschlußkondensationen an 2,5-Diarylamin-1,4-benzochinonderivaten beschrieben[1], die unter Bildung von blauen Dioxazinverbindungen verlaufen. Eine Anzahl von diesen Produkten findet als Pigment und Farbstoff auch praktische Verwendung. Im allgemeinen begegnen Dioxazinderivate in letzter Zeit wachendem Interesse in der Farbstoffchemie.[2]

Im Anschluß an vorangehende Arbeiten,[3] in welchen wir die UV-, UR- und Reflexionsspektren von substituierten 2,5-Diarylamin-3,6-dichlor-1,4-benzochinonen untersuchten und deren Konjugationsverhältnisse studierten, führten wir nun oxydative Ringschlußreaktionen an einer Anzahl von einfachen mit Akzeptorgruppen *p*-substituierten 2,5-Diarylamin-3,6-dichlor-1,4-benzochinonen durch und nahmen die Absorptionsspektren der sich ergebenden Dioxazinderivate auf.

---

[1] FIAT Final Reports Nr. 1313, II, 198 (1948); D.R.P. 255 642, Friedl., **11**, 254; D.R.P. 255 834, Friedl., **11**, 256; D.R.P. 616 661, Friedl., **20**, 1042; D.R.P. 620 346, Friedl., **22**, 754; D.R.P. 626 490, Friedl., **22**., 757; K. Thiess in „Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", III. Aufl., IV. Bd., Urban Schwarzenberg, München, 1956, S. 264–271.

[2] M. R. VENKITESVARAN, *Bombay Technologist*, **7**, 39 (1957); Brit. P. 781 384, *Chem. Zent.*, **1958**, 14 457; T. S. GORE, B. S. IOSHI, S. V. SMETHANKAR und B. D. TILAK, „Recent Progress in the Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters and Related Fields", Acad. Press, New York – London, 1962, S. 537–554; J. REICHEL und A. BALINT, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **6**, 349 (1961).

[3] J. REICHEL und A. BALINT, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 741 (1966), „Festschrift R. Ripan", Ed. Acad., Bukarest, 1966, S. 471–480; A. BALINT, A. DEMIAN und J. REICHEL, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 607, 617, 629 (1967).

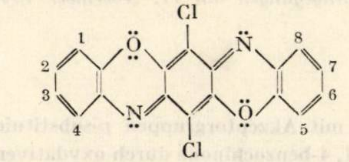
Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werten wir als Beitrag zur Charakterisierung der Zusammenhänge zwischen Farbe und Struktur in der Triphen-dioxazinreihe, ein Gebiet auf welchem bisher nur spärliche Angaben vorliegen.[4]

PRÄPARATIVE ASPEKTE

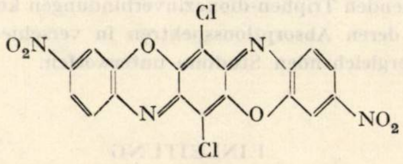
Die synthetisch hergestellten und spektroskopisch untersuchten Verbindungen werden in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

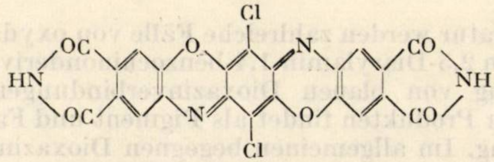
1.



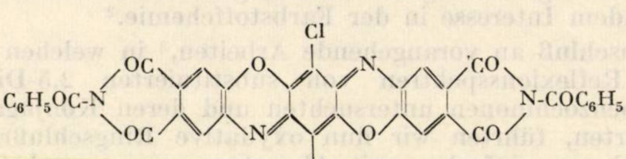
2.



3.



4.



Der oxydative Ringschluß der 2,5-Diarylamin-3,6-dichlor-1,4-benzochinone zu den entsprechenden Dioxazinderivaten wurde in Nitrobenzol durchgeführt, in der Regel mit Benzoylchlorid als Kondensationsmittel,[5] durch 5—7 stündiges Erwärmen auf dem Rückfluß. Im Falle der Verbindung 4 fand gleichzeitig die Benzoylierung der Imidgruppen statt. Aus diesem Grunde verwendeten wir Thionylchlorid als Kondensationsmittel zur Synthese der Verbindung 3. Die Isolierung und Reinigung der gebildeten Dioxazinverbindungen ließ sich, nach Abdestillieren eines Teils des Lösungsmittels, durch Kristallisation und anschließendes Umkristallisieren aus organischen Solventien (wie Nitrobenzol, Trichlorbenzol und Xylol) verwirklichen.

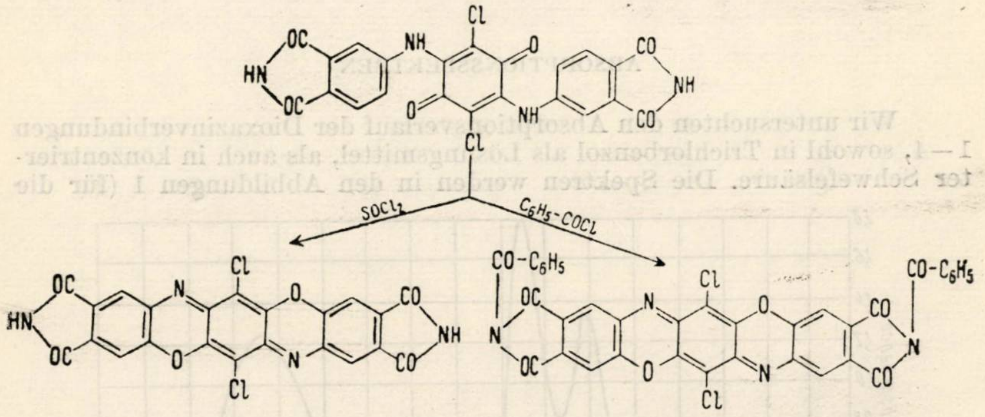
---

[4] A. PUGIN, *Official Digest Journ. Paint Techn. Eng.*, **37**, 782 (1965); *J. Soc. Dyers and Colourists*, **81**, 498 (1965).

[5] D.R.P. 607 768, Brit. P. 420 683, F. P. 756 504, Friedl., **21**, 798.

Die Dioxazinverbindungen 3 und 4 sind neu (Schema 1).

Schema 1



Die Dioxazinverbindung 3, das *Triphen-Dioxazin-3,4-6,7-diphthalimid*, stellt ein rotbraunes mikrokristallinisches Pulver dar, das sich in konz. Schwefelsäure mit rein blauer Farbe löst. Die Verbindung ist in Pyridin und Dimethylformamid ebenfalls gut löslich, in der Wärme auch in Eisessig, Nitrobenzol, Trichlorbenzol, Xylol, Formamid und 1,2-Dichloräthan.

Die Lösungen zeigen kräftige orange Fluoreszenz.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt über 360°. Die thermomikroanalytische Bestimmung des Eutektikums mit 4,4'-Dinitrobenzanilid (F. 271°) ergab 249—250° im Koflerblock (bei 4° Temperaturerhöhung pro Minute).

Analyse für die Verbindung 3, $C_{22}H_6O_6N_4Cl_2$:
ber. : N 11,54%; *gef* : N 11,52, 11,56%

Zu einer Dispersion von 9,9 g Diarylaminverbindung in 150 ml frisch destillierten Nitrobenzols werden 3,5 g Thionylchlorid zugegeben und anschließend 2 Std. lang auf 160—165°, dann 7 Std. lang im Ölbad auf dem Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch heiß filtriert und das Filtrat, durch Abdestillieren des Lösungsmittels bei vermindertem Druck auf die Hälfte eingeengt. Nach dem Erkalten wird filtriert, mit Alkohol und Aceton gewaschen und getrocknet. Ausb. : 7 g. Reinigung für Analyse durch nachfolgende Umkristallisationen aus Nitrobenzol, Trichlorbenzol und Xylol.

Die Dioxazinverbindung 4, das *Triphen-Dioxazin-3,4-5,6-N, N'-dibenzoyl-diphthalimid*, bildet sich direkt aus derselben Diarylaminverbindung, wenn man in der oben beschriebenen Ringschlußreaktion das Thionylchlorid mit der doppelten Menge von Benzoylchlorid ersetzt.

Das rosa Pulver löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. In einigen organischen Solventien, z.B. in Eisessig, ergeben sich fluoreszierende Lösungen, die allerdings etwas weniger intensiv sind, als die der nichtbenzoylierten Dioxazinverbindung. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt über 360°, während das Eutektikum mit 4,4′-Dinitrobenzanilid im Koflerblock bei 259–260° schmilzt (bei 4° Temperaturerhöhung/Min.).

Analyse für die Verbindung 4, $C_{26}H_{10}O_8N_2Cl_2$:
ber. : N 7,98%; *gef.* : N 7,47, 7,48, 7,58%.

ABSORPTIONSSPEKTREN

Wir untersuchten den Absorptionsverlauf der Dioxazinverbindungen 1–4, sowohl in Trichlorbenzol als Lösungsmittel, als auch in konzentrierter Schwefelsäure. Die Spektren werden in den Abbildungen 1 (für die

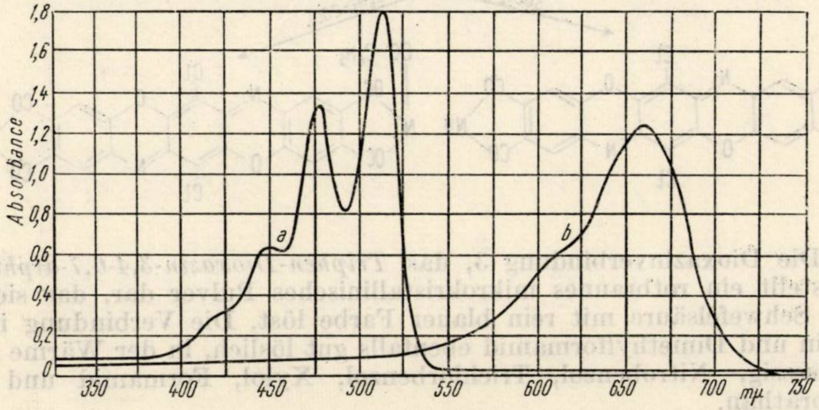


Abb. 1. — Absorptionsspektren der Verbindung 1. *a*, in Trichlorbenzol; *b*, in konz. Schwefelsäure (96%ig.).

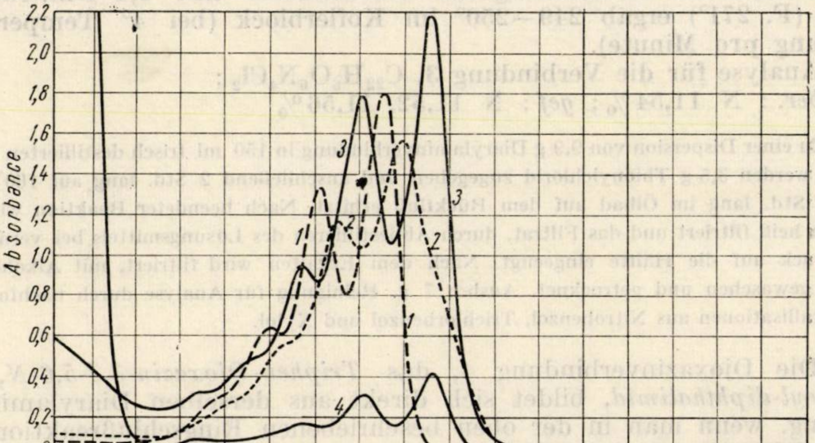


Abb. 2. — Absorptionsspektren der Verbindungen 1–4 in Trichlorbenzol.

Verbindung 1), 2 (für alle in Trichlorbenzol), 3 (für Verbindung 3 in aneren Solventien) und 4 (alle in konzentrierter Schwefelsäure) dargestellt.

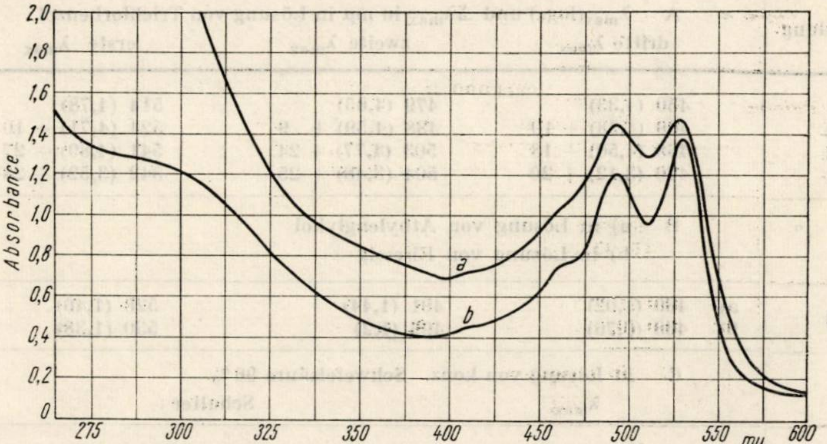


Abb. 3. — Absorptionsspektren der Verbindung 3 *a*, in Äthylenglykol ; *b*, in Eisessig.

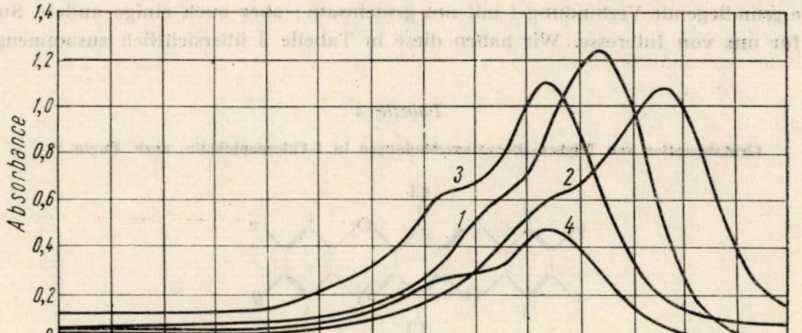


Abb. 4. — Absorptionsspektren der Verbindungen 1—4 in konz. Schwefelsäure (96 %ig).

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Spektralphotometer Unicam SP 800 registriert. Die Konzentration der Lösungen war $3 . 10^{-5}$ m/l ; die Schichtdicke 10 mm für die Lösungen in Trichlorbenzol und 5 mm für die in Schwefelsäure.

Die charakteristischen Absorptionswerte wurden in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

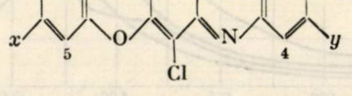
Lichtabsorption der Triphen-Dioxazinverbindungen 1–4 in A, Trichlorbenzol; B, Äthylenglykol und Eisessig und C, konz. Schwefelsäure von 96% (Konzentration aller Lösungen: 3.10⁻⁵ m/l).

Verbindung	A λ_{max}(log ε) und $\Delta\lambda_{max}$ in mμ in Lösung von Trichlorbenzol dritte λ_{max}	zweite λ_{max}	erste λ_{max}
1	450 (4,33)	479 (4,65)	514 (4,78)
2	460 (4,28) + 10	488 (4,59) + 9	524 (4,71) + 10
3	468 (4,50) + 18	503 (4,77) + 24	541 (4,89) + 27
4	470 (3,12) + 20	504 (3,48) + 25	542 (3,52) + 28
	B a) in Lösung von Äthylenglykol b) in Lösung von Eisessig		
3	a) 460 (1,02)	491 (1,44)	526 (1,46)
	b) 460 (0,76)	492 (1,2)	530 (1,38)
	C in Lösung von konz. Schwefelsäure 96 %		
	λ_{max}	Schulter :	
1	658 (4,91)	610 (4,60)	
2	690 (4,86) + 32	640 (4,62) + 30	
3	634 (4,87) − 24	590 (4,63) − 20	
4	634 (2,38) − 24	590 (2,15) − 20	

In der bereits zitierten kürzlichen Veröffentlichung von Pugin,[4] werden die Absorptionsmaxima einer Anzahl von Triphen-Dioxazinverbindungen (leider ohne Extinktionsangaben) in 1-Chlornaphthalinlösungen (20 mg/l), mitgeteilt. Von den hier untersuchten Substanzen ist nur die grundlegende Verbindung 1 mit uns gemeinsam; aber auch einige andere Substanzen sind für uns von Interesse. Wir haben diese in Tabelle 3 übersichtlich zusammengefaßt.

Tabelle 3

Lichtabsorption von Triphen-Dioxazinverbindungen in 1-Chlornaphthalin, nach Pugin.[4]



Verbindung	$\lambda_{max}(\pm\ \Delta\lambda_{max})$ in mμ in 1-Chlornaphthalin, 20 mg/l zweite λ_{max}	erste λ_{max}
$x = H$, $y = H$	486	520
$y = NH_2$	548 (+62)	586 (+66)
$y = NHCOC_6H_5$	527 (+41)	568 (+48)
$y = H$, $x = CH_3$	484 (− 2)	530 (+10)
$x = OCH_3$	518 (+32)	557 (+37)
$x = OC_2H_5$	520 (+34)	559 (+39)
$x = OC_2H_4OH$	516 (+30)	555 (+35)
$x = COC_6H_5$	485 (1)	520 (0)
$x = SO_2CH_3$	478 (− 8)	512 (− 8)

Der Verfasser leitet von seinen Untersuchungen einige allgemeine Gesichtspunkte ab: a — das Lösungsmittel beeinflußt das Spektrum: in Dimethylformamid ergeben sich hypsochrome Effekte um 10—15 mμ gegenüber den Spektren in 1-Chlornaphthalin; b — die Temperatur übt praktisch keinen Einfluß auf die Lichtabsorption aus: Δ80° ergab nur Differenzen um 1—2 mμ; c — der Einfluß der Konzentration der Lösungen ist ohne jede Bedeutung: die Gültigkeit des Beerschen Absorptionsgesetzes blieb in allen Fällen erhalten; d — die Absorptionsspektren in 1-Chlornaphthalin weisen bei allen untersuchten Verbindungen zwei Maxima auf; e — die Absorptionsintensität im längeren Wellenbereich ist in allen Fällen ein wenig höher; f — der Einfluß der Substituenten, in den Positionen -2, 3 und -6, 7 der grundlegenden Triphen-Dioxazinverbindung 1, wirkt sich approximativ additiv auf die Lage der Absorptionsmaxima aus.

ERGEBNISSE

Das vergleichende Studium der Spektren und der charakteristischen Absorptionswerte der untersuchten Triphendioxazinverbindungen gestattet einige Feststellungen von allgemeinem Interesse zu treffen.

Alle in Lösungen von Trichlorbenzol gewonnenen Spektren (Abb. 2) sind durch ein gut ausgeprägtes Triplett gekennzeichnet, wobei die größte Absorptionsintensität jeweils dem längstwelligen Maximum zukommt, um dann stufenweise abzuklingen.

Das Lösungsmittel beeinflußt die Lage der Maxima und auch den allgemeinen Absorptionsverlauf. Das Spektrum der Verbindung 3 (Abb. 3 und Tabelle 2 B) in Eisessig zeigt Verflachungstendenz, während in Äthylenglykol das kürzerwellige Maximum kaum noch zu erkennen ist.

Die Einführung von Akzeptorgruppen in *p*-Stellungen gegenüber den Azingruppen, bewirkt Verlagerung der Maxima nach längeren Wellen (Abb. 2 und Tabelle 2 A). Der bathochrome Effekt der Nitrogruppe ist mäßig (Δλ = + 10 mμ), während die 2,3-ständige Phthalimidgruppe einen größeren Einfluß ausübt (Δλ = + 27 mμ) und zugleich die Absorptionsintensität erhöht. Die Benzoylierung der Phthalimidgruppen (Verbindung 4 gegen 3) führt zu keiner Veränderung der Lage der Maxima, bewirkt jedoch sehr bedeutende hypochrome Effekte der Lichtabsorption bei allen Wellenlängen.

Weitere Zusammenhänge in dieser Hinsicht lassen sich unter Benutzung von Absorptionswerten ableiten, die von Pugin mitgeteilt[4] und von uns in Tabelle 3 zweckentsprechend gruppiert wurden (Intensitätsangaben fehlen): Akzeptorgruppen in *p*-Stellungen gegenüber den Dioxazin-O-Atomen bewirken im allgemeinen mäßige hypsochrome Verlagerungen der Maxima, während Donatorgruppen in denselben Stellungen wichtige bathochrome Wirkungen hervorrufen. Donatorgruppen in *p*-Stellungen gegenüber den Azingruppen geben, wie man sieht, zu noch bedeutenderen Verlagerungen der Maxima nach längeren Wellen Anlaß.

Im allgemeinen, durch die starke elektronenanziehende Wirkung der Heteroatome wird die Donatortendenz der auxochromen Gruppen in den *p*-Stellungen verstärkt, ihre positive Ladung also vergrößert und zugleich die Elektronenbeweglichkeit im System erhöht, wodurch sich in den Absorptionsspektren starke (+66 mμ) bis mäßig starke (+32 mμ) bathochrome Verlagerungen der Maxima ergeben. Demgegenüber wird die Akzeptortendenz der antiauxochromen Gruppen in denselben Stellungen gebremst, infolge der nur beschränkten Verfügbarkeit der nichtbeteiligten Elektronenpaare an den Heteroatomen, wodurch in den Absorptionsspektren nur noch mäßige bathochrome Verlagerungen der Maxima + 10 mμ), oder sogar hypsochrome Effekte (— 8 mμ), auftreten. Das Ausmaß der Veränderungen hängt ab, wie in allen ähnlichen Fällen, von der chemischen Natur der Substituenten und ihrer relativen Stellung im System, sowie vom Medium in welchem sich das System befindet.

Die Absorptionsspektren der Triphen-dioxazinverbindungen 1—4 in konzentrierter Schwefelsäure ergeben ein wesentlich verändertes Bild (Abb. 4 und Tabelle 2 C). In allen Fällen erscheinen gut ausgeprägte starke Maxima, die gegenüber jenen in organischen Solventien sehr stark (um 93—166 mμ) nach dem langwelligen Gebiet verlagert sind und der blauen Lösungsfarbe der Verbindungen entsprechen. Außerdem lassen sich in allen Fällen, an dem nach den kleineren Wellen abfallenden Ast der Maxima, intensive Schultern erkennen, die wohl den zweiten Maxima der betreffenden Verbindungen im organischen Lösungsmittel entsprechen.

Der Einfluß der Substituenten in *p*-Stellung gegenüber der Azingruppe auf den Absorptionsverlauf ist bedeutend und interessant. Die Nitrogruppe bewirkt einen starken batchochromen, die Phthalimidgruppe dagegen einen fast ebenso starken hypsochromen Effekt. Die Benzoylierung der Phthalimidgruppe führt auch hier, unter Beibehaltung der Lage der Maxima, zu einer außerordentlich starken Verminderung der Absorptionsintensität.

Der überaus starke Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure auf das allgemeine Absorptionsbild der untersuchten Triphendioxazinverbindungen 1—4 läßt sich in der üblichen Weise erklären, durch die besonders hohe Dielektrizitätskonstante des Solventen und durch sein großes Solvatierungsvermögen unter Verschiebung des protolytischen Gleichgewichts gegen ionisierte Formen, sowie durch weitgehende Wechselwirkungen zwischen Struktur der organischen Verbindung und der Schwefelsäure. In dem stark sauren Medium hat die Dioxazinstruktur die Tendenz als positives Ion in Erscheinung zu treten, wodurch die Akzeptorwirkung besonders der *p*-ständigen Nitrogruppe noch verstärkt wird.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 791 – 794 (1967)

REFLEXIONS- UND FLUORESZENZSPEKTREN VON SUBSTITUIERTEN TRIPHEN-DIOXAZINVERBINDUNGEN

A. BALINT, A. DEMIAN und J. REICHEL

aus dem Laboratorium für Farbstoffe und Zwischenprodukte der Akademie
der Sozialistischen Republik Rumänien
Wissenschaftliche Forschungsstelle Timişoara, Bd. Mihai Viteazul, 24

Eingegangen am 17. November 1966

Es wurden die Reflexions- und Fluoreszenzspektren von mit Akzeptorgruppen substituierten Triphen-dioxazinen vergleichend studiert.

EINLEITUNG

In Anschluß an eine vorangehende Arbeit,[1] in welcher wir die Absorptionsspektren von *p*-substituierten Triphen-dioxazinverbindungen in verschiedenen Solventien untersuchten, nahmen wir nun die Reflexionsspektren einer Anzahl von mit Akzeptorgruppen substituierten Triphendioxazinverbindungen (Tabelle 1) auf. Wegen der auffallenden fluoreszierenden Eigenschaften der Triphen-dioxazin-diphthalimid-Derivate, untersuchten wir auch das Fluoreszenzspektrum der entsprechenden diben-zoylierten Verbindung.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten werten wir als weiteren Beitrag zur Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Farbe und Struktur in der Triphen-dioxazinreihe,[1] insbesondere betreffend die Eigenfarbe der festen Verbindungen.

Ein wichtiges und noch vielfach offenes Problem auf dem Gebiete der organischen Pigmente besteht bekanntlich in der Tatsache, daß die Eigenfarbe der Verbindungen in der fein verteilten festen Phase keineswegs deren Lösungsfarbe entsprechen muß, da in diesem Falle außer der chemischen Struktur auch andere Faktoren — wie Kristallform, Dispersionsgrad und andere — eine wichtige Rolle spielen. Die Erscheinung des Polymorphismus mit differenzierten Farben im Falle der Indanthrone, der Phthalocyanine und der Chinacridone ist verhältnismäßig gut bekannt.

In einer kürzlichen Veröffentlichung von Pugin[2] wurde erstmalig darauf hingewiesen, daß auf dem Gebiet der Triphendioxazinpigmente starke Farbdifferenzen und, auf den ersten Blick, visuelle Anomalien auftreten können, so daß der Einfluß der Substituenten auf die Lichtabsorption nicht vorausgesehen werden kann. Zur Erklärung dieser Erscheinungen stellt der Verfasser die Hypothese auf, wonach der Einfluß der Substituenten auf die Lichtabsorption der fein verteilten festen Triphendioxazinpigmente indirekt ausgeübt wird, indem diese die Bildung von bestimmten Kristallformen begünstigen, welche dann den Absorptionsvorgang entscheidend beeinflussen.

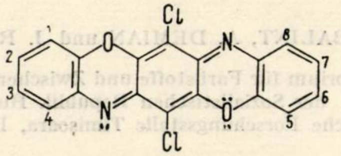
---

[1] J. Reichel, A. Balint und A. Demian, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 783 (1967).

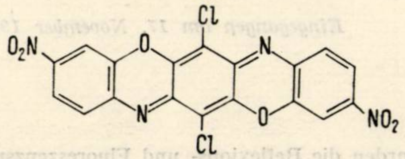
[2] A. Pugin, *Official Digest Journ. Paint. Techn. Eng.*, **37**, 782 (1965).

Tabelle 1

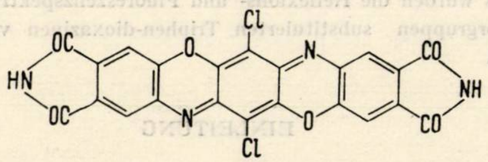
1



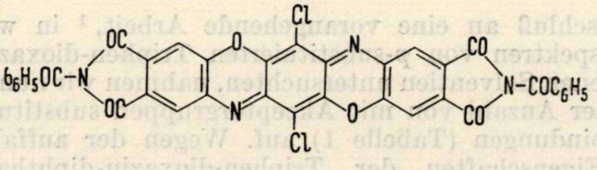
2.



3



4.



REFLEXIONSSPEKTREN

Die Reflexionsspektren der Triphen-dioxazinverbindungen 1—4 werden in Abbildung 1, deren Maxima und die Eigenfarbe der fein gepulverten kristallisierten Substanzen aber in Tabelle 2, wiedergegeben.

Tabelle 2

Verbindung	Maximum der Reflexion in mμ (relative Absorbanz)	Eigenfarbe der fein gepulv. krist. Verbindung.
1	525 (0,87) und 400 (0,9)	orange
2	550 (1,16)	rötlich braun
3	550 (1,22)	rötlich braun
4	500 (0,2)	rosa

Die Spektren wurden mit einem Spektralphotometer Unicam SP 800 registriert, unter Benutzung des Atenuators II (etwa hundertfache Abschwächung der Intensität). Die fein gepulverten Substanzen wurden 10 Min. lang mit 70%igem Äthanol gerührt, anschließend auf Lamellen gebracht, eine Std. an der Luft und schließlich bei 110° im Vakuumschrank getrocknet.

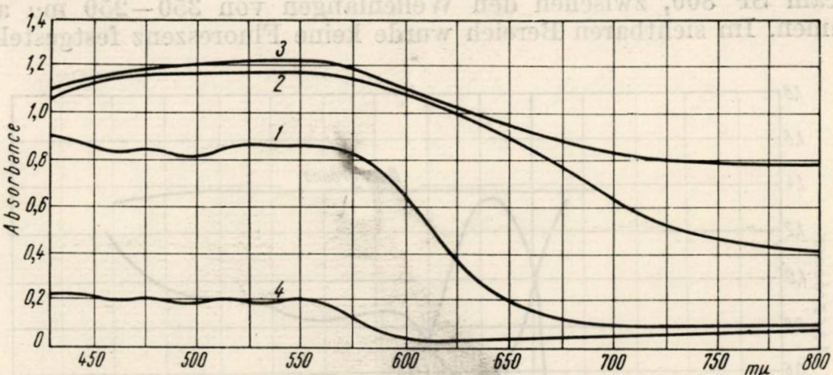


Abb. 1. — Reflexionsspektrum der Verbindungen 1—4.

Der Vergleich der Reflexionsspektren läßt einige Aspekte von allgemeinem Interesse erkennen.

— Im Falle der grundlegenden (nicht substituierten) Triphen-dioxazinverbindung 1, ist die Reflexionsintensität zwischen den Wellenlänge 450—580 mμ sehr stark, zwischen 580—650 m μ fällt sie stufenweise ab, und von 650 mμ aufwärts bleibt sie schwach und eintönig.

— Im Falle der in den aromatischen Kernen gegenüber dem Azin-Stickstoff mit Akzeptorgruppen *p*-substituierten Verbindungen 2 (Nitroderivat) und noch mehr 3 (Phthalimidderivat), ergeben sich wichtige bathochrome und vor allem hyperchrome Effekte. Die intensiven Kurven verlaufen zwischen 450—630 mμ parallel, um von 630 mμ aufwärts stufenweise an Intensität zu verlieren, insbesondere im Falle der Verbindung 2.

— Durch die Benzoylierung des Phthalimidderivates, also im Falle der Triphen-dioxazinverbindung 4, ergibt sich ein ungewöhnlich großer Intensitätsverlust der Reflexion, allerdings unter Beibehaltung der Maxima.

— Alle diese Feststellungen stimmen mit der Eigenfarbe der untersuchten Verbindungen 1—4 gut überein (Tabelle 2).

Das allgemeine Ergebnis der Untersuchungen läßt, im Falle der in den aromatischen Kernen gegenüber dem Azin-Stickstoff mit Akzeptorgruppen *p*-substituierten Verbindungen 2—4, im Vergleich mit der grundlegenden Triphen-dioxazinverbindung 1, eine weitgehende Parallelität der Absorptionsspektren [1] in Trichlorbenzol und der Reflexionsspektren, hinsichtlich der Beeinflussung durch die Substituenten, erkennen. Die Verschiebung der Maxima ($\Delta\lambda_{\max} = \sim + 25$ mμ), die Intensitätsverhältnisse, sowie der überaus große Intensitätsverlust durch die Benzoylierung der Phthalimidgruppen stimmen weitgehend überein. Anomalien [2] zwischen Lösungsfarbe und Eigenfarbe der festen Substanzen treten in den von uns untersuchten Fällen nicht in Erscheinung.

FLUORESZENZSPEKTREN

Die Fluoreszenzspektren des dibenzoylierten Triphen-dioxazin-diphthalimids wurden in Eisessiglösungen mit einem Spektralphotometer Unicam SP 800, zwischen den Wellenlängen von 350—250 mμ aufgenommen. Im sichtbaren Bereich wurde keine Fluoreszenz festgestellt. In Abbildung 2 werden außer dem Fluoreszenzspektrum (*1*) zum Vergleich auch das Absorptionsspektrum (*2*), ebenfalls in Eisessiglösung, der untersuchten Verbindung 4 dargestellt, gegenüber dem Lösungsmittel Eisessig als „Hintergrund".

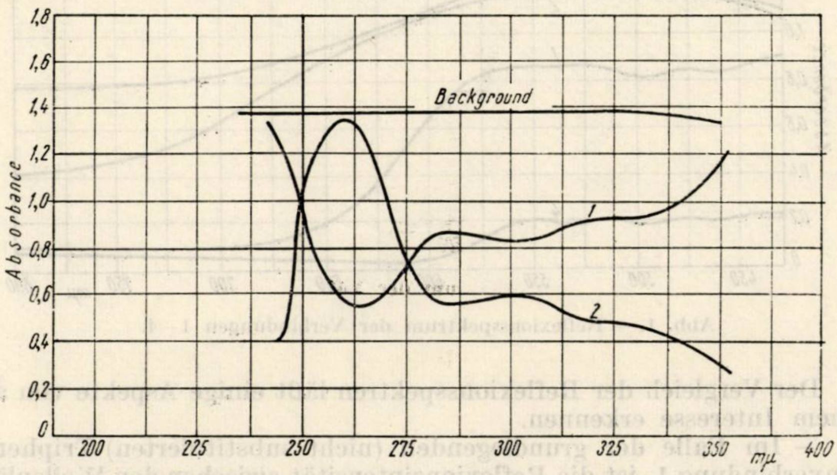


Abb. 2. — Fluoreszenzspektren (*1*) und Absorptionsspektrum (*2*) der Verbindung 4 (in Eisessig).

Die Konzentration der Eisessiglösungen der Substanz für die Fluoreszenzmessungen war $5 \cdot 10^{-6}$ m/l, die Zelle war von 10 mm mit drei transparenten Flächen. Die Referenzlösungen waren : eine Lösung von 0,5 g/l Chininsulfat in 0,1 n-Schwefelsäure, bzw. besser eine Lösung der Substanz in Eisessig, 10^{-3} m/l; die Zellen für die Referenzlösungen waren von 5 mm.

Die Konzentration der Eisessiglösung der Substanz für die Absorptionsbestimmung war $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ m/l.

Der „Hintergrund" wurde unter Benutzung eines Atenuators A = 1,00 (etwa hundertfache Abschwächung) gemessen. Die praktisch gerade Linie bedeutet, daß das Lösungsmittel in diesem Gebiet keine eigene Fluoreszenz aufweist.

Die negativ verlaufenden Fluoreszenzuntersuchungen im Gebiet zwischen 450—550 mμ wurden unter Benutzung von Referenzlösungen wie : Äthanol 0,5 g/l, Fluorescein in wäßr. Äthanol, sowie Rhodamin B extra in Äthylenglycol (0,5 g/l), durchgeführt.

Der Vergleich der Fluoreszenz- und Absorptionskurven ergibt eine weitgehende Übereinstimmung der entsprechenden Minima und Maxima. Da in sichtbarem Bereich keine meßbare Fluoreszenz festgestellt werden konnte, ist die Fluoreszenz des dibenzoylierten Triphen-dioxazin-diphthalimids ausschließlich der Absorption im nahen ultravioletten Bereich zuzuschreiben.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 795 – 799 (1967)

TRUE AND APPARENT EQUILIBRIUM CONSTANTS FOR THE ISOMERIZATIONS ACCOMPANIED BY SIDE-REACTIONS

DAN FĂRCAŞIU

Institute for Atomic Physics, P. O. Box 35, Bucharest

Received October 8, 1966

For the isomerizations accompanied by side-reactions, an equation relating the "true" thermodynamic equilibrium constant and the experimentally found apparent equilibrium constant (i.e. the ratio of isomer concentrations) is derived. It may be concluded that for such reactions, one can find an apparent (experimental) equilibrium constant only if all reactions involved, or at least the side reactions, have the same kinetic order with respect to the interconvertible isomers. This last case requires additional relationships between the values of the rate constants. Failure to find a constant ratio between the concentrations of the isomers in such isomerization can originate simply in the nonequality of the kinetic orders of the reactions involved. Consequently, an isomerization can appear to be irreversible though it is actually not. The case of three interconvertible isomers has also been studied.

The isomerization of organic compounds is extensively studied and used. Its importance, especially in the field of the chemistry of hydrocarbons is evidenced by several books and reviews.[1]

---

[1] *a.* A. T. Balaban, D. Fărcaşiu and R. Bănică, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1205 (1966), footnote 15;

b. E. Wilson, *Chem. Rev.*, **21**, 129 (1937);

c. E. D. Bergmann, "Isomerism and Isomerization of Organic Compounds", Interscience, New York, 1948;

d. B. T. Brooks, in "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons", vol. **3** (B. T. Brooks, C. E. Boord, S. S. Kurtz and L. Schmerling eds.), Reinhold, New York, 1955, p. 115;

e. S. S. Novikov and E. A. Timofeyeva, *Uspekhi Khim.*, **24**, 471 (1955);

f. Ya. T. Eidis and R. I. Izmailov, *Uspekhi Khim.*, **26**, 212 (1957);

g. H. Pines and N. E. Hoffman, in "Advances in Petroleum Chemistry and Refining", vol. **3** (K. A. Kobe and J. J. Mc Ketta., jr. eds.), Interscience, New York 1960, p. 126;

h. B. S. Greensfelder and A. Samaniego, *Scuola Azione*, Pt. I, *15*, 61; *16*, 3; *17*, 3 (1960 – 1961); *Chem. Abstr.*, **58**, 4389 (1963);

i. T. Amemiya, H. Ando and E. Nakamura, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, **20**, 707 (1962); *Chem. Abstr.*, **58**, 4389 (1963);

j. V. A Koptyug, "Izomerizatsiya Aromaticheskykh Soedinenyi", Izd. Sibir. Otdel. A.N. S.S. S..R., Novosibirsk, 1963;

k. D. A. McCaulay, in "Friedel-Crafts and Related Reactions", vol. **2** (G. A. Olah, ed.), Interscience, New York, 1964, p. 1049.

As isomerizations are generally reversible, their theoretical study must involve as an important aim the determination of the equilibrium constants.

However, since in catalytic isomerizations side-reactions occur almost generally, experimental studies usually result in the determination of an apparent equilibrium (a "stationary concentration" [2] or a "constant-ratio mixture" [3] of isomers). This ratio can be often much different from the true thermodynamic equilibrium constant, and this is a possible origin of the discrepancies between the experimental equilibrium constants and the calculated ones (based on free energy data) reported in some cases (see for instance[2,4]).

A process of this type is described by the scheme [2,3]:

$$C + \cdots \xleftarrow{k_{AC}} A \underset{k_{BA}}{\overset{k_{AB}}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{k_{BD}} D + \cdots$$

In this scheme, A and B are the interconverting isomers, each of them being involved — besides the isomerization — in an irreversible side-reaction causing its disappearance from the reaction mixture, and k_{AB} is the specific rate for transformation $A \rightarrow B$; k_{BA} is the specific rate for transformation $B \rightarrow A$; k_{AC} is the specific rate for "disappearance" of A in reactions other than isomerization (leading to the side-products C, etc.); k_{BD} is the same for B (leading to the side-products D, etc.); K_{ap} is the apparent equilibrium constant; K is the "true", thermodynamic equilibrium constant.

The side-reactions can sometimes be suppressed by choosing suitable catalysts or reaction conditions.

The first attempt to estimate the magnitude of the deviations from the thermodynamic equilibrium to be expected in determining isomerization equilibria when side reactions occur, was made by Bates [2]. By assuming first-order kinetics for all four reactions involved in the scheme, he derived a relationship between K and the four k's. This relationship was rewritten subsequently [5] in a form which evidenced that K_{ap} equals K, only if k_{AC} equals k_{BD}.

In a previous paper [3] it has been shown, that an easy way to determine K_{ap} is to submit mixtures of known composition to isomerization. The mixture which does not change in time its isomer ratio [6] is the "constant-ratio" mixture, and K_{ap} equals this ratio.

A kinetic study of such a system [3] led to an equation simpler than those of the above authors,[2,5] giving the "true" equilibrium constant (K) in terms of the apparent one (K_{ap}) and a correcting term.

In the present paper the calculations developed previously [3] are extended to reactions having any kinetic order.

---

[2] J. R. Bates, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 511 (1946).

[3] D. Fărcaşiu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**. 457 (1965).

[4] S. F. Perry, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1121 (1959); G. M. Kramer and A. Schriesheim, *J. Phys. Chem.*, **64**, 849 (1960); V. Sh. Feldblyum, S. I. Kryukov, M. I. Farberov, A. V. Golovko, I. Ya. Tyuryaev and A. G. Pankov, *Neftekhimiya*, **3** (1), 20 (1963); J. M. Sommer, *Bull. Soc. chim. France*, **1964**, 516.

[5] D. P. Stevenson and J. H. Morgan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2773 (1948).

[6] J. A. Ridgway, jr. and W. Schoen, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1023 (1959).

MATHEMATICAL TREATMENT

By considering the reaction scheme the following equations may be written :

$$r_{\text{appear. A}} = k_{BA}[B]^p \qquad (1')$$

$$r_{\text{disappear. A}} = k_{AB}[A]^p + k_{AC}[A]^m \qquad (1'')$$

$$r_{\text{appear. B}} = k_{AB}[A]^p \qquad (2')$$

$$r_{\text{disappear. B}} = k_{BA}[B]^p + k_{BD}[B]^n \qquad (2'')$$

where m, n, p are the kinetic orders of the reactions involved (for the isomerization, the same kinetic order in both directions was assumed).

The concentrations of the other reactants may be included in the rate constants by using some standard (invariable) reaction conditions. The concentrations are expressed in a general way, their units being immaterial for the present treatment. One can write :

$$[A]_{t+dt} = [A]_t + (r_{\text{appear. A}} - r_{\text{disappear. A}})dt \qquad (3')$$

$$[B]_{t+dt} = [B]_t + (r_{\text{appear. B}} - r_{\text{disappear. B}})dt \qquad (3'')$$

For the "constant-ratio mixture" :

$$[A]_{t+dt}/[B]_{t+dt} = [A]_t/[B]_t = \ldots = [A]_0/[B]_0 = [A]/[B] = \text{Kap} \qquad (4)$$

whence :

$$([A]_{t+dt} - [A]_t)/([B]_{t+dt} - [B]_t) = \qquad (5)$$

$$= (r_{\text{appear. A}} - r_{\text{disappear. A}})/(r_{\text{appear. B}} - r_{\text{disappear. B}}) = K_{ap}$$

By introducing into (5) the rate expressions from (1) and (2), it results :

$$\frac{(K_{ap} + 1)k_{BA} + K_{ap}\, k_{BD}[B]^{n-p}}{(K_{ap} + 1)\, k_{AB} + k_{AC}\, [A]^{m-p}} = [A]^p/[B]^p = K^p_{ap} \qquad (6)$$

Taking into account that[7 a b] $k_{BA}/k_{AB} = K^p$,(*) from equation (6) it results

$$K^p = K^p_{ap} + \frac{K^p_{ap}}{K_{ap} + 1} \cdot \frac{k_{AC}[A]^{m-p} - k_{BD}\, K^{1-p}_{ap}[B]^{n-p}}{k_{AB}} \qquad (7)$$

or :

$$K^p = K^p_{ap} + \frac{K_{ap}}{K_{ap} + 1} \cdot \frac{k_{AC}\, K^{m-1}_{ap}[B]^{m-p} - k_{BD}[B]^{n-p}}{k_{AB}} \qquad (8)$$

(*) As it was pointed out by a referee this affirmation deserves some comments. Denbigh[7a] has mentioned that for the thermodynamic consistency of the reversible reaction rate it suffices for the ratio of the forward and reverse reaction rate expressions to be a simple power of the equilibrium constant. Later, Frost and Pearson surmised that the relation might be "any function for that matter and still be convenient".[7c] However, in 1964 it was proved that the relation is in fact more restricted and the above relationship is the only one "mathematically in accord with thermodynamics."[7b]

7*a*. K. G. Denbigh, "The Principles of Chemical Equilibrium", Cambridge University Press, 1955, p. 442–3;

b. E. H. Blum and R. Luus, *Chem. Eng. Sci.*, **19**, 322 (1964);

c. A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", Jokn Wiley and Sons Inc., New York, 1961, p. 191.

DISCUSSION

Equation (8) can also be written as:

$$k_{AC}K_{ap}^{m-1}[B]^{m-p} - k_{BD}[B]^{n-p} = (K^p - K_{ap}^p)(K_{ap} + 1)k_{AB}/K_{ap}. \qquad (9)$$

Since the right-hand expression of this equation comprises only constants, it follows that the left hand expression (denoted below by E) must also be time-invariant, i.e.:

$$\partial E/\partial t = (\partial E/\partial [B])(\partial [B]/\partial t) = 0 \qquad (10)$$

Taking into account that [B] changes during the reaction, $\partial[B]/\partial t \neq 0$; then the condition expressed in (10) requires

$$\partial E/\partial [B] = 0 \qquad (11)$$

whence

$$[B]^{n-p-1}\{k_{AC}K_{ap}^{m-1}(m-p) - k_{BD}(n-p)[B]^{m-n}\} = 0. \qquad (12)$$

This last condition is fulfilled only in two cases: (*i*) when $m-p = n-p = 0$, i.e. all reactions involved are of the same kinetic order, and (*ii*) when $m-p = n-p \neq 0$, i.e. $m = n$ (the side-reactions are of the same kinetic order) *and also*

$$K_{ap}^{m-1} = k_{BD}/k_{AC}. \qquad (13)$$

In the first case, equation (8) becomes

$$K^p = K_{ap}^p + \{K_{ap}/(K_{ap}+1)\}(k_{AC}K_{ap}^{p-1} - k_{BD})/k_{AB}. \qquad (14)$$

In the second case, equation (8) may be written as

$$K = K_{ap} \qquad (15)$$

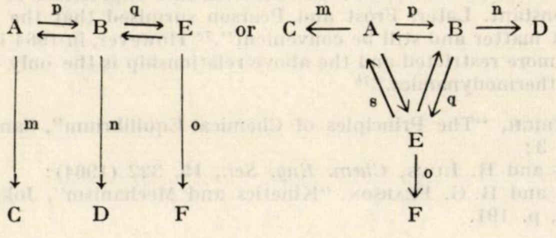
(as if there were no side-reactions), and (13) involves also

$$k_{BA}/k_{AB} = (k_{BD}/k_{AC})^{p/(m-1)} \qquad (16)$$

The case (*ii*) introduces supplementary requirements concerning the values of the rate constants. Consequently it must be considered a particular case.

If neither the first (*i*) nor the second (*ii*) condition is fulfilled, the equation (12) does not hold, and K_{ap} is no more a constant. This was ascertained by Bates [2] in one of the particular cases he examined.

It seems interesting to consider also the systems consisting of three isomers, as in the schemes:



A treatment similar to that presented above shows that in these cases it is possible to obtain experimentally a "constant-ratio mixture" of isomers, only if the kinetic orders (m, n, o, ... etc.) of *all* reactions involved are the same (case (*i*) above).

Systems with more isomers were not investigated, but it is possible that the requirements necessary for stationary composition be the same.

CONCLUSIONS

From the above treatment it results that, at variance with Bates's[2] statement, the experimental finding of a constant ratio of isomer concentrations is not a necessary condition for the existence of a reversible reaction leading to thermodynamic equilibrium. It is possible to determine such a constant ratio only if all intervening reactions have the same kinetic order (case (*i*)).

For the systems consisting of only two isomers, a "constant-ratio mixture" can be also obtained if the side-reactions are of the same kinetic order, and the values of the rate constants satisfy equation (16) (case (*ii*)).

In order to be reliable any equilibrium constant calculation must start from the determination of the kinetic orders of the reactions involved, and must use the rate constants determined by extrapolation of the kinetic results to zero conversion (as for instance in [8]).

---

[8] D. Kalló, G. Schay, F. Nagy and G. Horányi, *Magyar Kem. Folyóirat*, **68**, 381 (1962).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 801 – 811 (1967)

KOMPLEXE DER DREIWERTIGEN METALLE MIT ORGANISCHEN HYDROXYSÄUREN. XXIV

SPEKTROPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER FERRITARTRATE

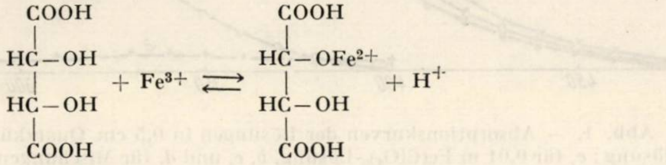
G. NIAC und Z. ANDREI
von der Babeş-Bolyai-Universität, Cluj, str. Arany János, 11

Eingegangen am 3. Januar 1967

Die Bildung eines komplexen Ferritartrates wird spektrophotometrisch untersucht. Bei pH etwa 1 fand man das Verbindungsverhältnis 1 für das Ferriion und die Weinsäure. Aus der pH-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante wird auf die Bildung einer Chelatverbindung, unter Austritt von zwei Wasserstoffionen, und Bindung des Fe^{3+}-Ions an je ein Sauerstoff-Atom einer Carboxyl- und einer Hydroxylgruppe geschlossen. Die Gleichgewichtskonstante der Ferritartratbildung hat einen Durchschnittswert von $K = 0{,}22 \pm 0{,}02$ bei $T = 25°$ und Ionenstärke 1,0. Das Absorptionsspektrum des Komplexes weist ein Maximum auf (bei $\lambda^{-1} = 29\,000$ cm^{-1} und $\varepsilon = 1450$), das einem Elektronenübergang vom Sauerstoff der Carboxylgruppe zum Eisenion zugeschrieben wird.

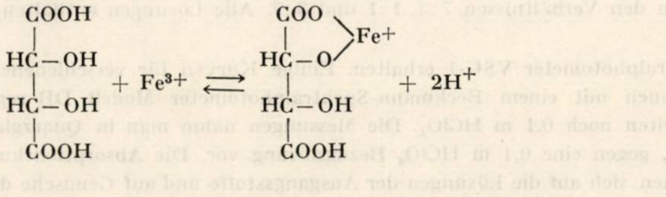
1. EINLEITUNG

Eine frühere potentiometrische Untersuchung [1] führte zum Schluß, daß Ferriionen mit Weinsäure unter Austritt von H^+-Ionen eine Komplexverbindung im Verhältnis 1 : 1 bilden. Zwischen den zwei möglichen Gleichungen der Bildungsreaktion



$$\begin{array}{c}\mathrm{COOH}\\|\\\mathrm{HC-OH}\\|\\\mathrm{HC-OH}\\|\\\mathrm{COOH}\end{array} + Fe^{3+} \rightleftarrows \begin{array}{c}\mathrm{COOH}\\|\\\mathrm{HC-OFe^{2+}}\\|\\\mathrm{HC-OH}\\|\\\mathrm{COOH}\end{array} + H^{+} \qquad \text{(I)}$$

und



$$\begin{array}{c}\mathrm{COOH}\\|\\\mathrm{HC-OH}\\|\\\mathrm{HC-OH}\\|\\\mathrm{COOH}\end{array} + Fe^{3+} \rightleftarrows \begin{array}{c}\mathrm{COO}\diagdown\\|\qquad\quad Fe^{+}\\\mathrm{HC-O}\diagup\\|\\\mathrm{HC-OH}\\|\\\mathrm{COOH}\end{array} + 2H^{+} \qquad \text{(II)}$$

---

[1] I. Cadariu und Z. Andrei. *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1962**, 59.

konnte anhand der potentiometrischen Ergebnisse kein Entscheid fallen. Zur Klärung dieser Frage, sowie zur Bestimmung der Stabilitätskonstante wurde in der vorstehenden Arbeit die spektrophotometrische Methode herangezogen.

2. EXPERIMENTELLES

Das $Fe(ClO_4)_3$ wurde aus $FeCl_3$ durch Fällung des $Fe(OH)_3$ mit Ammoniak und Umsatz des chlorfrei gewaschenen Niederschlages mit $HClO_4$ im Überschuß erhalten und aus saurer Lösung umkristallisiert. Der noch in den Kristallen vorhandenen Säure trug man bei der Einstellung der H^+-Ionenkonzentration der Lösung Rechnung. Aus dem so erhaltenen $Fe(ClO_4)_3$ wurde eine Stammlösung hergestellt, in der die Eisenkonzentration gravimetrisch bestimmt wurde. Alle verwendeten Reagenzien waren analysenrein.

Die Absorptionskurven der 0,01 m Lösungen von $Fe(ClO_4)_3$ und Weinsäure, sowie der Mischungen dieser Lösungen in verschiedenen Verhältnissen wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer VSU-1 erhalten. Einige Kurven für verschiedene Konzentrationen wurden auch mit einem Beckmann-Spektralphotometer Modell DB registriert. Alle Lösungen enthielten noch 0,1 m $HClO_4$. Die Messungen nahm man in Quarzglasküvetten von 0,5 cm Dicke, gegen eine 0,1 m $HClO_4$ Bezugslösung vor. Die Absorptionskurven der Abbildung 1 beziehen sich auf die Lösungen der Ausgangsstoffe und auf Gemische dieser Lösungen in verschiedenen Verhältnissen.

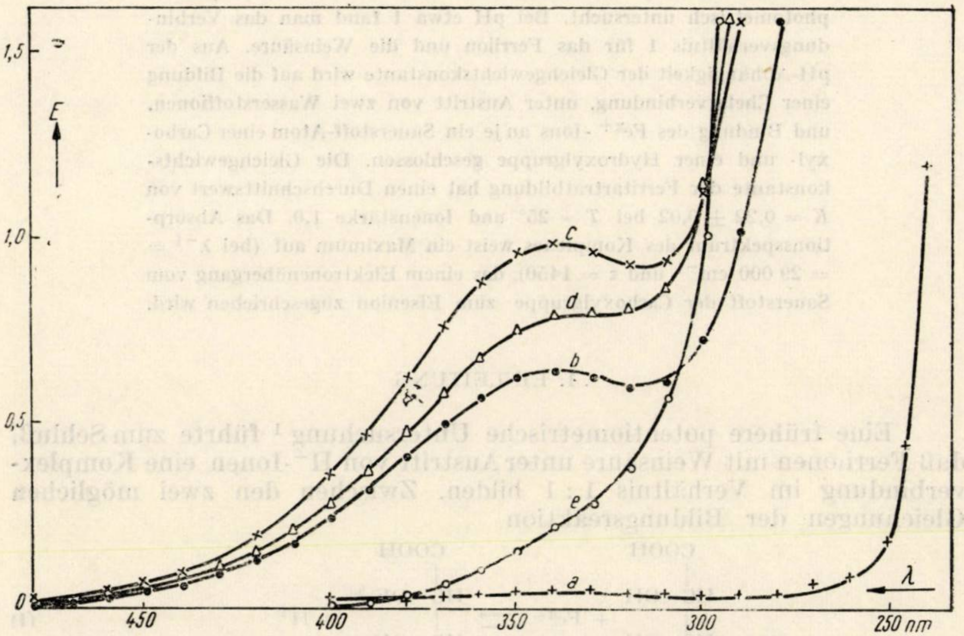


Abb. 1. — Absorptionskurven der Lösungen in 0,5 cm Quarzküvetten. *a*, 0,01 m Weinsäurelösung ; *e*, für 0,01 m $Fe(ClO_4)_3$-Lösung, *b*, *c*, und *d*, für Mischungen der Lösungen *a* und *e*, im den Verhältnissen 7 :3, 1 :1 und 3 :7. Alle Lösungen enthalten noch 0,1 m $HClO_4$.

Die Extinktionskurve des Komplexes wurde auch im großen Weinsäureüberschuß gemessen (mit dem Zeiss-Spektralphotometer) und in Abbildung 2 dargestellt. Es wurden Küvetten von 0,01 bis 30 mm Schichtdicke verwendet um die Extinktionen im optimalen Meßbereich zu halten.

Bei 400 nm — wo praktisch nur mit der Absorption des Komplexes zu rechnen ist — wurden isomolare Kurven für Gemische von einer Gesamtkonzentration der Reaktionspartner zwischen $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ und $2 \cdot 10^{-2}$ m, mit 0,1 m $HClO_4$ erhalten. Durch den Säureüberschuß wurde zugleich die H^+-Ionenkonzentration und die Ionenstärke für jede Job-Kurve konstant gehalten und außerdem die Hydrolyse des Fe(III) unterdrückt. In Abbildung 3 sind diese Kurven als Abweichung der Extinktion von der Additivität, gegen den Volumenbruchteil der TH_2-Lösung im Gemisch (x_{TH_2}) aufgetragen. In ähnlicher Weise wurden auch nichtisomolare Kurven für zwei verschiedene Säurekonzentrationen — 0,1 und 0,2 m — erhalten und in Abbildung 4 wiedergegeben. Für die verschiedenen Konzentrationen wurden die Küvetten so gewählt, daß das Produkt zwischen Konzentration und Schichtdicke konstant blieb. So ist der Einfluß der Verdünnung unmittelbar aus den Kurven ersichtlich und der Fehler der Extinktionsmessung gering. Diese Ergebnisse dienten zur Bestimmung des Verbindungsverhältnisses und der Stabilitätskonstante. Zur Berechnung der letzteren (nach der Methode von Edmonds und Birnbaum[2]) dienten noch die Extinktionsmessungen einer Reihe von Lösungen — bei 400 nm — mit verschiedenen Säurekonzentrationen zwischen 0,05 und 0,5 m. In dieser Reihe betrug die Konzentration des Fe(III) $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ m, aber die der Weinsäure schwankte zwischen $2 \cdot 10^{-2}$ und $2 \cdot 10^{-1}$ m.

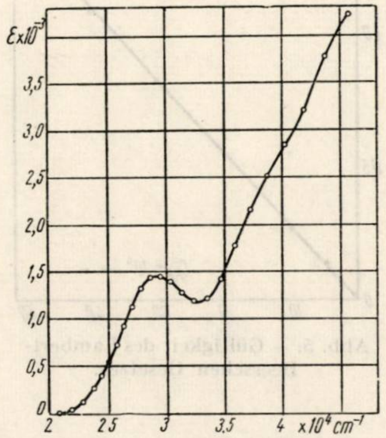


Abb. 2. — Extinktionskurve des Komplexes im großen Weinsäureüberschuß. Die Konzentration des Eisens beträgt $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ m, die der Weinsäure 0,1 m. Die Lösung enthält noch 0,1 m $HClO_4$.

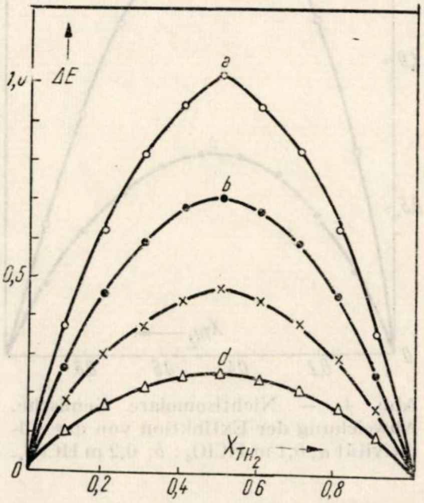


Abb. 3. — Isomolare Gemische. Abweichung der Extinktion von der Additivität a, $a + b = 2{,}10^{-2}$, b, $a + b = 10^{-2}$, c, $a + b = 5.10^{-3}$, d, $a + b = 2{,}5.10^{-3}$

Der Extinktionskoeffizient für 400 nm wurde aus den Extinktionen einiger Lösungen verschiedener Fe (III)-Konzentration — zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ und $5 \cdot 10^{-4}$ — in Gegenwart von

---

[2] S. M. Edmonds und N. Birnbaum, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1471 (1941).

0,50 m TH_2 und 0,1 m $HClO_4$ berechnet. Unter diesen Bedingungen ist etwa 98% des Eisens in Form von Komplexverbindung vorhanden. Zum Vergleich diente eine Lösung mit demselben TH_2- und $HClO_4$-Gehalt, aus der aber das Eisensalz fehlte. Es wurden auch Messungen in Abwesenheit von $HClO_4$ vorgenommen, in denen die hohe H^+-Ionenkonzentration durch die Weinsäure gesichert wurde. Abbildung 5 enthält diese Ergebnisse.

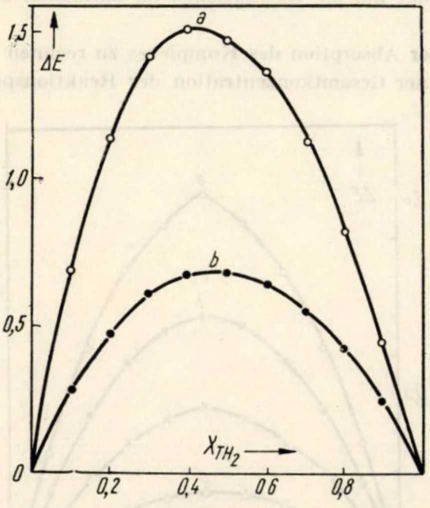


Abb. 4. — Nichtisomolare Gemische. Abweichung der Extinktion von der Additivität *a*, 0,1 m $HClO_4$; *b*, 0,2 m $HClO_4$.

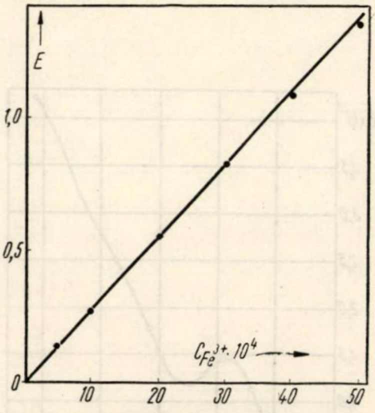


Abb. 5. — Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes.

3. DAS VERBINDUNGSVERHÄLTNIS

Die isomolaren Kurven in Abbildung 3, sowie die nichtisomolaren in Abbildung 4, haben ausgeprägte Maxima für das Verhältnis 1 : 1 der Konzentrationen der Reaktionspartner unter allen untersuchten Bedingungen. Außerdem verändert sich die Extinktionskurve des Komplexes mit wachsendem Weinsäureüberschuß nicht. Auch bei einem Überschuß von 100 : 1 wird noch kein zweites Weinsäuremolekülkomplex zum Eisenion gebunden.

Diese Feststellung ist mit den Ergebnissen der früheren potentiometrischen Untersuchung im Einklang.

4. DIREKTE BESTIMMUNG DES EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN

Der molare Extinktionskoeffizient wurde aus den Extinktionsmessungen im großen Weinsäureüberschuß berechnet. In erster Näherung wurde angenommen, daß das ganze Fe(III) in der Form der Komplexverbindung vorlag. Dann wurden Korrektionen für das noch freie Fe(III) vorgenommen, dessen Konzentration sich aus der Stabilitätskonstante (im nächsten Abschnitt berechnet) zu etwa 2% ergab. Bei 400 nm beträgt der molare Extinktionskoeffizient ε den Wert 560 $mol^{-1} cm^{-1}$.

5. GLEICHZEITIGE BESTIMMUNG DES EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN UND DER STABILITÄTSKONSTANTE

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (I), die verkürzt

$$TH_2 + Fe^{3+} \rightleftarrows X^{2+} + H^+$$

geschrieben werden kann, wo mit X^{2+} die gebildete Komplexverbindung bezeichnet wird, ist aus Gleichung (1) zu berechnen:

$$K_I = \frac{x_1 h_1}{(a_1 - x_1)(b_1 - x_1)} = \frac{x_2 h_2}{(a_2 - x_2)(b_2 - x_2)} \tag{1}$$

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf zwei verschiedene Lösungen und die kleinen Buchstaben haben folgende Bedeutung:

x – Gleichgewichtskonzentration des Komplexes
h – Gleichgewichtskonzentration der H^+-Ionen
a – Gesamtkonzentration des TH_2
b – Gesamtkonzentration des Fe(III)

In Gleichung (1) sind a und b, sowie auch h – wegen des großen Säureüberschusses – bekannt und x kann durch die Extinktion, laut des Lambert-Beerschen Gesetzes ausgedrückt werden.

Wird die Extinktion E auf 1 cm Schichtdicke bezogen, dann ist die Konzentration des Komplexes

$$x = \frac{E}{\varepsilon} \tag{2}$$

Dieser Wert kann in Gleichung (1) eingesetzt werden und man erhält – nach entsprechender Umordnung – eine Gleichung zweiten Grades in ε:

$$A\varepsilon^2 + B\varepsilon + C = 0 \tag{3}$$

Die Werte von A, B und C hängen von den Arbeitsbedingungen ab und sind in Tabelle 1 für verschiedene Fälle zusammengefaßt.

Tabelle 1

Die Ausdrücke der Koeffizienten A, B und C aus Formel (3) für verschiedene Arbeitsbedingungen

	Arbeitsbedingungen	Formeln für A, B und C
I	$h_1 \neq h_2$ $E_1 \neq E_2$	$A \neq h_2E_2a_1b_1 - h_1E_1a_2b_2$ $B = E_1E_2[h_1(a_2 + b_2) - h_2(a_1 + b_1)]$ $C = E_1E_2(E_1h_2 - E_2h_1)$
II	$h_1 \neq h_2$ $E_1 = E_2 = E$	$A = h_2a_1b_1 - h_1a_2b_2$ $B = E[h_1(a_2 + b_2) - h_2(a_1 + b_1)]$ $C = E^2(h_2 - h_1)$
III	$h_1 = h_2 = h$ $E_1 \neq E_2$	$A = E_2a_1b_1 - E_1a_2b_2$ $B = E_1E_2[(a_2 + b_2) - (a_1 + b_1)]$ $C = E_1^2E_2 - E_2^2E_1$
IV	$h_1 = h_2 = h$ $E_1 = E_2 = E$	$A = a_1b_1 - a_2b_2$ $B = E[(a_2 + b_2) - (a_1 \neq b_1)]$ $C = 0$

Wählt man $(a_1 + b_1) > (a_2 + b_2)$ und $E_1 > E_2$, dann kann ε mit der Formel (4) berechnet werden

$$\varepsilon = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \tag{4}$$

Eine entsprechende Wahl der Größen E, a und b aus den isomolaren oder nichtisomolaren Kurven erlaubt eine hinreichend genaue Berechnung des Absorptionskoeffizienten ε. Es war zweckmäßig unter den in Tabelle 1 mit III und IV bezeichneten Bedingungen zu arbeiten.

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der Gleichgewichte I und II verwendete man die Formeln :

$$K_{\mathrm{I}} = \frac{x \cdot h}{(a - x)(b - x)} \quad \text{und} \quad K_{\mathrm{II}} = \frac{x \cdot h^2}{(a - x)(b - x)}$$

in denen x aus Gleichung (2) eingesetzt wurde.

Da die H^+-Konzentrationen in den zwei Formeln verschiedene Exponenten haben, ist es möglich aus der Konstanz von K_{I} bzw. K_{II} bei verschiedenen h-Werten zu entscheiden, welche der zwei Bruttogleichungen I oder II der Komplexbildung entspricht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2–4 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus Extinktionen der isomolaren Mischungen (Fall III der Tabelle 1)
$h = 0{,}1$; $\mu = 0{,}17$; $T = 22°$ C

$(a_1 + b_1) \times 10^2$	$(a_2 + b_2) \times 10^2$	E_1	E_2	$(a_1 - x) \times 10^2$	$(b_1 - x) \times 10^2$	$x \cdot 10^2$	K_1	K_{II}
2,000	1,000	2,050	0,710	0,624	0,624	0,376	9,71	0,971
2,000	1,000	1,650	0,590	0,286	1,086	0,314	10,10	1,010
1,000	0,500	0,591	0,192	0,585	0,185	0,115	10,63	1,063
2,000	1,000	1,252	0,668	1,390	0,190	0,210	7,94	0,794
				Mittelwert :			9,60 ± 1,66	0,460 ± 0,166

Tabelle 3

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus Extinktionen der isomolaren Mischungen (Fall IV der Tabelle 1)
$h = 0{,}1$; $\mu = 0{,}17$; $T = 22°$ C.

$(a_1 + b_1) \times 10^2$	$(a_2 + b_2) \times 10^2$	E	$(a_2 - x) \times 10^2$	$(b_2 - x) \times 10^2$	$x \cdot 10^2$	K_{I}	K_{II}
2,000	1,000	0,595	0,225	0,625	0,075	5,32	0,532.10°
2,000	1,000	0,720	0,400	0,400	0,100	6,25	0,625
2,000	1,000	0,675	0,512	0,312	0,088	5,52	0,552
2,000	1,000	0,600	0,614	0,228	0,079	5,65	0,565
1,000	0,500	0,445	0,269	0,169	0,031	6,85	0,685
1,000	0,500	0,387	0,325	0,125	0,025	6,17	0,617
			Mittelwert :			5,96 ± 0,89	0,596 ± 0,089

Tabelle 4

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus Extinktionen der nichtisomolaren Mischungen (Fall IV der Tabelle 1)
$T = 22°$ C

h	$(a_1 + b_1) \times 10^2$	$a_2 + b_2 \times 10^2$	E	$(a_1 - x) \times 10^2$	$(b_1 - x) \times 10^2$	$x \cdot 10^2$	K_I	K_{II}
0,1 $\mu = 0,17$	2,110	3,820	0,400	0,081	1,751	0,139	9,80	0,980
	2,246	3,610	0,800	0,206	1,468	0,286	9,43	0,943
	2,430	3,344	1,200	0,412	1,122	0,448	9,71	0,971
	2,528	3,228	1,350	0,571	0,495	0,485	8,55	0,855
	2,636	3,084	1,450	0,728	0,820	0,544	9,09	0,909
				Mittelwert :			9,32± 0,77	0,932± 0,077
0,2 $\mu = 0,28$	2,172	3,788	0,250	0,267	1,751	0,077	3,30	0,660
	2,312	3,634	0,400	0,516	1,580	0,108	2,65	0,530
	2,100	3,980	0,150	0,155	1,855	0,045	3,14	0,628
	2,234	3,720	0,325	0,376	1,674	0,092	2,94	0,588
	2,138	3,734	1,200	0,182	1,768	0,059	3,68	0,736
				Mittelwert :			3,14± 0,54	0,628± 0,108

Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Werte wurden die Konstanten K_I und K_{II}, zwischen denen die einfache Beziehung $K_{II} = K_I \cdot h$ gilt, noch auf zwei anderen Wegen berechnet.

Der eine[3] beruht auf der Linearisierung des Ausdrucks für K_I, der auch als Gleichung zweiten Grades geschrieben werden kann :

$$K_I x^2 - [K_I (a + b) + h] x + K_I \; a.b = 0 \tag{5}$$

Nach Einsetzen von $x = E/\varepsilon$ und Teilen durch E, erhält man

$$\frac{K_I E}{\varepsilon^2} - \frac{K_I (a + b) + h}{\varepsilon} + \frac{K_I a \cdot b}{E} = 0 \tag{6}$$

Ist $\varepsilon \gg E$, so wie es hier der Fall ist, kann der erste Term vernachläßigt werden und nach einigen Umwandlungen erhält Gleichung (6) die Form :

$$\frac{ab}{E} = \frac{a + b}{\varepsilon} + \frac{h}{K_I \, \varepsilon} \tag{7}$$

Die graphische Darstellung von $\frac{ab}{E}$ gegen $(a + b)$ ergibt eine Gerade aus deren Ordinatenschnittpunkt und Neigung ε und K_I berechnet werden können. Aus den isomolaren Kurven wurde die in Abbildung 6 dargestellte Gerade erhalten und die Werte $\varepsilon = 645$, $K_{\mathrm{I}} = 7{,}63$ und $K_{\mathrm{II}} = 0{,}763$ berechnet.

---

[3] G. Niac, Dissertationsarbeit, Cluj, 1961.

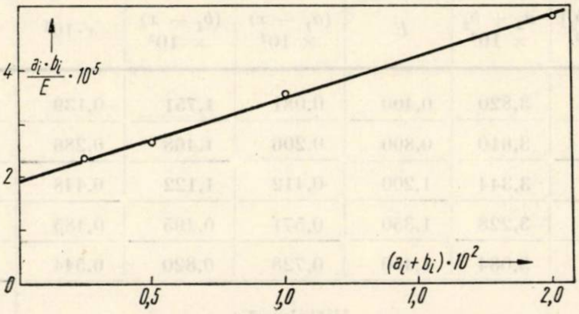


Abb. 6. — Graphische Bestimmung von K_{I} und ε mit Hilfe der Gleichung (7).

Weiterhin wurde die Methode von Edmonds und Birnbaum[2] angewendet, nach der x und K_1 aus den Gleichungen

$$x_1 = \frac{b\,(E_2 a_1 - E_1 a_2)}{E_2\,(a_1 - a_2)} \quad \text{und} \quad K_{\mathrm{I}} = \frac{h\,(E_2 a_1 - E_1 a_2)}{a_1 a_2\,(E_1 - E_2)}$$

berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Tabelle 6 enthält K-Werte für verschiedene $[H^+]$.

Die Gültigkeit der Gleichung II kann auch auf folgende Weise bewiesen werden. Die allgemeine chemische Gleichung

$$\mathrm{TH_2} + \mathrm{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \mathrm{X}^{(3-n)+} + n\mathrm{H}^+$$

hat die Gleichgewichtskonstante

$$K_n = \frac{x \cdot h^n}{(a - x \cdot b - x)}$$

Gleichung (7) wird dann zu

$$\frac{a \cdot b}{E} = \frac{a + b}{\varepsilon} + \frac{h^n}{K_n \cdot \varepsilon} \tag{8}$$

die nach entsprechender Umordnung und Logarithmierung folgende linearisierte Form erhält:

$$\log\left(\frac{a \cdot b}{E} - \frac{a + b}{\varepsilon}\right) n \cdot \log\, h - \log\,(K_n \cdot \varepsilon) \tag{9}$$

Aus Extinktionsmessungen von Lösungen verschiedener Weinsäure- und Eisen(III)-Konzentration kann der Extinktionskoeffizient ε für verschiedene H^+-Konzentrationen aus der Neigung der Geraden (8) errechnet werden, wenn $\frac{a \cdot b}{E}$ gegen $(a + b)$ aufgetragen wird. Wird

Tabelle 5

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nach Edmonds und Birnbaum[2] $[Fe/III/] = b = 0{,}15 \cdot 10^{-2}$ m; $[H^+] = 0{,}1$; $T = 22°$ C.

$a_1 \cdot 10^2$	E_1	$a_2 \cdot 10^2$	E_2	$(b - x_2) \times 10^2$	$x_2 \cdot 10^2$	K_I	K_{II}
5,000	0,710	4,000	0,628	0,030	0,120	10,0	1,00
6,000	0,726	4,000	0,628	0,027	0,123	11,4	1,14
7,000	0,740	4,000	0,628	0,027	0,123	11,4	1,14
8,000	0,756	4,000	0,628	0,029	0,121	10,5	1,05
9,000	0,770	4,000	0,628	0,031	0,119	9,6	0,96
Mittelwerte						10,6 ±1,0	1,06 ±0,10

Tabelle 6

Berechnung der Gleichgewichtskonstante nach Edmonds und Birnbaum für verschiedene H^+-Ionenkonzentrationen. $[Fe/III/] = b = 0{,}15 \cdot 10^{-2}$ m; $\mu = 1$; $T = 25$ °C

Schichtdicke d/cm/	$[H^+] = h$	$a_1 \cdot 10$	E_1	$a_2 \cdot 10$	E_2	$x_2 \cdot 10^4$	K_I	K_{II}
3	0,50	0,2	0,042	2,0	0,354	2,60	0,523	0,262
		0,4	0,081	2,0	0,354	2,37	0,467	0,234
		0,8	0,159	2,0	0,354	2,69	0,548	0,274
		1,4	0,262	2,0	0,354	2,57	0,517	0,259
2	0,20	0,4	0,314	0,2	0,172	1,81	1,377	0,275
		0,8	0,532	0,2	0,172	1,67	1,220	0,244
		1,4	0,756	0,2	0,172	1,57	1,172	0,235
		2,0	0,920	0,2	0,172	1,52	1,129	0,226
0,5	0,10	0,4	0,215	0,2	0,138	4,25	1,981	0,198
		0,8	0,304	0,2	0,138	4,07	1,867	0,187
		1,4	0,367	0,2	0,138	4,07	1,869	0,187
		2,0	0,410	0,2	0,138	3,97	1,788	0,179
0,5	0,05	0,4	0,381	0,2	0,305	9,01	3,766	0,188
		0,8	0,439	0,2	0,305	8,90	3,643	0,182
		1,4	0,474	0,2	0,305	8,67	3,150	0,171
		2,0	0,494	0,2	0,305	8,63	3,381	0,169

nun $\log\left(\frac{a \cdot b}{E} - \frac{a + b}{\varepsilon}\right)$ gegen $\log h$ aufgetragen, dann erlaubt Gleichung (9) die Bestimmung von n und K_n.

Aus den Ergebnissen für $h = 0{,}05$; $0{,}10$; $0{,}20$ und $0{,}50$ (in Tabelle 6) wurde die Gerade in Abbildung 7 erhalten. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate errechnete man $n = 2{,}02$ und $K_n = K_{II} = 0{,}203$. Der letztere Wert ist im Einklang mit dem Mittelwert der nach Edmonds und Birnbaum berechneten Konstante $\overline{K}_2 = 0{,}217$.

Zum leichteren Vergleich der Ergebnisse wurden die Durchschnittswerte für verschiedene Methoden, sowie die entsprechenden maximalen Abweichungen in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Tabelle 7

Durchschnittswerte der durch verschiedene Methoden berechneten Gleichgewichtskonstanten

		h	$\mu = 0{,}17 \pm 0{,}05$ $T = 22°$		$\mu = 0{,}28 \pm 0{,}05$ $T = 22°$		$\mu = 1{,}00$ $T = 25°$	
			$K_{\rm I}$	$K_{\rm II}$	$K_{\rm I}$	$K_{\rm II}$	$K_{\rm I}$	$K_{\rm II}$
1	Direkte Bestimmung von ε (Gesetz von Lambert-Beer) nichtisomolare Mischungen	0,1	9,03 ±1,60	0,903 ±0,160	—	—	—	—
2		0,2	—	—	3,86 +0,39	0,772 +0,078	—	—
3	Fall III isomolare Mischungen	0,1	9,60 ±1,66	0,960 ±0,166	—	—	—	—
4	Fall IV isomolare Mischungen	0,1	5,96 ±0,89	0,596 ±0,089	—	—	—	—
5	Fall IV nichtisomolare Mischungen	0,1	9,32 ±0,77	0,932 ±0,077	—	—	—	—
6		0,2	—	—	3,14 ±0,54	0,628 ±0,108	—	—
7	Linearisierung des Ausdrucks von K, isomolare Mischungen	0,1	7,63	0,763	—	—	—	—
8	Methode von Edmonds und Birnbaum[2]	0,05	—	—	—	—	3,58 ±0,19	0,178 ±0,010
9		0,1	10,6 ±1,0	1,06 ±0,10	—	—	1,88 ±0,10	0,188 ±0,010
10		0,2	—	—	—	—	1,23 ±0,15	0,245 ±0,030
11		0,5	—	—	—	—	0,51 ±0,05	0,257 ±0,023

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß eine größere Streuung der Konstanten $K_{\rm I}$ und $K_{\rm II}$ bei denjenigen Methoden zu treffen ist, die zwangsläufig kleinere Grade der Komplexbildung $\alpha = \frac{x}{a}$ in den Rechnungen verwenden. Die Fehlerfortpflanzungsrechnung zeigt, daß man die kleinsten Fehler für $K_{\rm I}$ bei $0{,}42 < \alpha < 0{,}58$ erhält. Diese Bedingung kann nur für große Anfangskonzentrationen $\left[(a + b) > 2{,}5 \cdot \frac{h}{K_{\rm I}}\right]$ erfüllt werden. In unserem Fall ist $K_{\rm I}$ etwa 10, und für $h = 0{,}2$ müßte $a + b$ etwa 0,05 m sein. Dann kann aber h nicht mehr als konstant angenommen werden. Deshalb konnte man nicht mit so großen Konzentrationen arbeiten, und auch obiger Bedingung nicht vollkommen genügen.

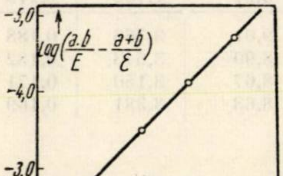


Abb. 7. — Graphische Bestimmung — mit Hilfe der Gleichung (9) — der Anzahl der Wasserstoffionen, die durch die Fe (III)-Ionen aus der Weinsäure abgeschieden wurden.

Die in den Spalten 1, 3 und 5 der Tabelle 7 eingetragenen Ergebnisse wurden für α-Werte erhalten, die nahe genug am erwähnten Optimum liegen, um annehmbare Konstanten K_1 zu liefern.

Die Fehler werden noch durch die mathemathischen Rechnungen vergrößert, um so mehr, als man mit Differenzen arbeiten muß. Es ist deshalb zweckmäßiger in der unter 4. beschriebenen Art ε direkt zu bestimmen. K_{II} kann man dann durch Einsetzen von $x = E/\varepsilon$ berechnen. Die in dieser Weise erhaltenen Werte von K_I und K_{II} sind in den Spalten 1–2 der Tabelle 7 eingetragen.

Vergleicht man — Tabelle 7 — die bei verschiedenen Säurekonzentrationen berechneten K_I und K_{II}-Werte (vor allem die durch die Methode von Edmonds und Birnbaum erhaltenen Werte), geht hervor, daß die erste Konstante K_I mit wachsendem h kleiner, die zweite —K_{II}— jedoch praktisch unverändert bleibt, so daß unter unseren Versuchsbedingungen die Bruttogleichung (II) als bewiesen betrachtet werden muß.

6. DAS ABSORBTIONSSPEKTRUM IM SICHTBAREN UND IM ULTRAVIOLETT

Das Absorptionsspektrum (Abb.2) des Ferri-Weinsäurekomplexes läßt drei Maxima erkennen, von denen sich zwei stark überlagern. Das eine, bei etwa 41700 cm^{-1}, entspricht der Elektronenübergangs-Bande des hydratisierten Fe(III) und ist auch im Spektrum des Eisenperchlorates zu finden, das andere, bei etwas höheren Wellenzahlen, ist im Spektrum der Weinsäure zu erkennen.

Das dritte, für die Komplexverbindung charakteristische Maximum, ist im Spektrum der Komplexbildner nicht zu finden (Abb.1). Die Wellenzahl des Bandenmaximums ist etwa 29 000 cm^{-1} und der Extinktionskoeffizient beträgt $\varepsilon = 1450$. Dieses Maximum liegt ungefähr bei der selben Wellenzahl wie die Maxima anderer Eisenverbindungen, in denen das Eisenatom an ein O-Atom einer Säure gebunden ist. So ist im Spektrum des Eisen(III)-Trichloracetats und Formiats in sauren Lösungen[4] bei dieser Wellenzahl ein Maximum zu finden. Weiterhin hat $Fe_2(SO_4)_3$ in H_2SO_4 ein Maximum bei etwa 31 000 cm^{-1}. In diesen Fällen wird die Absorption dem Ladungsübergang vom O-Atom zum Fe^{3+} zugeschrieben.

Der große Wert der Transitionswahrscheinlichkeit (etwa 10^{-5}) läßt auch beim Ferri-Weinsäurekomplex eine Elektronenübergangs-Bande vermuten. Es ist noch Anzunehmen daß auch vom O-Atom des Hydroxils ein Ladungsübergang stattfinden kann, doch ist die entsprechende Bande wahrscheinlich im Spektrum des Komplexes über die des Elektronenübergangs vom Wassermolekül gelagert, da sich die Art der Bindung in den beiden Fällen nicht stark unterscheidet.

---

[4] A. Kiss, J. Abraham und J. Hegedüs, *Z. anorg. allg. Chem.*, **244**, 98 (1940).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 813–818 (1967)

DIE AUFLÖSUNG VON NIEDERSCHLÄGEN UNTER GLEICHZEITIGER EINWIRKUNG VON WASSERSTOFFIONEN UND EINES KOMPLEXIERENDEN LIGANDEN

I. AL. CRIŞAN
vom Lehrstuhl für Analytische Chemie der Babeş-Bolyai-Universität, Cluj, str. Arany János, 11

Eingegangen am 15. November 1966

Es wird die Löslichkeit der Niederschläge unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasserstoffionen und eines komplexierenden Liganden, in folgenden zwei Fällen studiert : 1. wenn der Ligand mit den Wasserstoffionen nicht reagiert und 2. wenn der Ligand mit den Wasserstoffionen reagiert. Im letzten Fall hat man die Formel des scheinbaren (bedingten) Löslichkeitsproduktes : $S_{(B_m A_n)_{HZ.H}} = \gamma_Z^m \cdot \gamma_H^n \cdot S_{B_m A_n} / \alpha_H^m$ festgestellt. Die Formel kann bei der Berechnung der Anfangs- und Endpunkt-pH- und pZ-Werte der Auflösung eines beliebigen Niederschlags angewendet werden.

In einer vorhergehenden Arbeit wurde die Löslichkeit der Niederschläge unter Einwirkung der Wasserstoffionen und eines komplexierenden Liganden untersucht.[1]

Im folgenden wird ein Fall betrachtet, der in der analytischen Praxis, besonders bei Trennungen und bei komplexonometrischen Titrationen häufig vorkommt, wenn in der Lösung ein Metallion unter Einwirkung des Säuregehaltes (Wasserstoffione H^+) und eines Hilfsliganden Z, der komplexierend einwirkt, beibehalten wird. Betrachtet man den Lösungsvorgang eines Niederschlags $B_m A_n$ unter solchen Bedingungen, so werden in der Lösung gleichzeitig folgende Gleichgewichte herrschen :

$$(B_m A_n)_{\text{fest}} \rightleftharpoons (B_m A_n)_{\text{gelöst}} \rightleftharpoons mB^{n+} + nA^{m-} \tag{1}$$

$$B^{n+} + vZ \rightleftharpoons BZ_v \tag{2}$$

$$A^{m-} + mH^+ \rightleftharpoons H_m A \tag{3}$$

$$Z + sH^+ \rightleftharpoons H_s Z \tag{4}$$

---

[1] C. Liteanu und I. Crişan, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Cluj, Chem.*, **8**, *1*, 179 (1963).

Für die Auflösung des Niederschlags B_mA_n ist es notwendig, daß sich das Gleichgewicht (1) praktisch total nach rechts verlegt. Man kann sehen, daß von den drei „seitlichen" Gleichgewichten, nur die beiden ersten auf den Niederschlag $B_m A_n$ lösend einwirken, während das Gleichgewicht (4) teilweise die Auflösung verhindern wird; weiter ist ersichtlich, daß bei der Berechnung der Auflösung unter diesen Bedingungen all diesen Gleichgewichten Rechnung getragen werden muß.

Im allgemeinen sind viele Auflösungsreaktionen Substitutionsreaktionen,[2] welche zu den oben genannten Fällen gehören.

Die Auflösungsreaktion unter der Einwirkung der Wasserstoffionen oder eines komplexierenden Liganden Z ist eine Substitutionsreaktion mit einem Reaktionspartner, der sich an anderen Gleichgewichten nicht beteiligt[3]:

$$p\, B_m A_n + r\,\mathrm{H}^+ \rightleftharpoons w\,\mathrm{H}_m A + mp\, B^{n+} \qquad (5)$$

$$p\, B_m A_n + z Z \rightleftharpoons t\, BZ_v + np\, A^{m-} \qquad (6)$$

Die Auflösungsreaktion eines Niederschlags $B_m A_n$ unter der Einwirkung der Wasserstoffionen H^+ und eines komplexierenden Liganden Z, wenn zwischen den Wasserstoffionen und dem komplexierenden Liganden eine Reaktion vom Typus (4) nicht möglich wäre, ist eine Substitutionsreaktion mit einem Reaktionspartner, der sich an einem vorhergehenden Gleichgewicht beteiligt (man betrachtet die Auflösung als den der Substitution entgegengesetzten Vorgang mit einem Reaktionspartner, der sich an einem vorhergehenden Gleichgewicht beteiligt).[4] Ein solcher Fall ist jener der Auflösung eines Niederschlags unter der Einwirkung einer starken Säure, deren Anion mit dem aus dem Niederschlag stammenden Kation Komplexe bilden kann, wie zum Beispiel:

$$p\, B_m A_n + r\,\mathrm{H}^+ + z Z \rightleftharpoons t\, BZ_v + w\,\mathrm{H}_m A \qquad (7)$$

Da aber die Mehrzahl der komplexierenden Liganden mit dem H^+-Ion reagieren kann, muß man auch die Reaktion (4) beachten. In diesem Fall aber ist die Auflösungsreaktion nichts anderes als eine doppelte Substitution, mit der Voraussetzung, daß die Auflösung unter der Einwirkung einer starken Säure stattfindet. Es wird aber so viel Säure zum Niederschlag B_mA_n in Anwesenheit des Hilfsliganden Z hinzugegeben, wieviel nötig wäre, damit sich die Säuren $\mathrm{H}_m A$ und $\mathrm{H}_s Z$ bilden. In dem Fall, in welchem mehr starke Säure hinzugefügt wird, ist das Lösungsgleichgewicht komplexer und schwerer zu berechnen. Man kann demnach annehmen, daß die Auflösung nach folgender Reaktion stattfindet:

$$pB_mA_n + r\,\mathrm{H}_s Z \rightleftharpoons t\, BZ_v + w\,\mathrm{H}_m A \qquad (8)$$

Dieser Fall ist gleichzeitig auch jener der Auflösung eines Niederschlags unter der Einwirkung einer schwachen Säure $\mathrm{H}_s Z$, welche aber stärker ist als die Säure $\mathrm{H}_m A$, z.B. die Auflösung der Hydroxide mit Essigsäure.

Aus dem bisherigen ergeben sich zwei Fälle:

---

[2] C. Liteanu und I. Crişan, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Cluj, Chem.*, **10**, *1*, 105 (1965).

[3] C. Liteanu und I. Crişan, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Cluj, Chem.*, **8**, *2*, 113 (1963).

[4] C. Liteanu und I. Crişan, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Cluj, Chem.*, **9**, *1*, 39 (1964).

I. DER KOMPLEXIERENDE LIGAND REAGIERT NICHT MIT DEN WASSERSTOFFIONEN

Betrachtet man die Auflösungsreaktion (7), wenn die Wasserstoffionen mit dem komplexierenden Liganden Z nicht reagieren und bezeichnet man in diesem Fall die Gesamtkonzentration des Kations B^{n+} mit $[B]_Z$, die Gesamtkonzentration des gelösten Anions A^{m-} mit $[A]_H$ und drückt man die Konzentrationen der freien Ionen B^{n+} und A^{m-} in Funktion von $[B]_Z$ und γ_Z, bzw. $[A]_H$ und γ_H[1] aus und setzt man diese Ausdrücke in die Formel des Löslichkeitsproduktes der Substanz $B_m A_n$ ein:

$$S_{B_m A_n} = [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \tag{9}$$

so erhält man:

$$S_{B_m A_n} = \left(\frac{[B]_Z}{\gamma_Z}\right)^m \cdot \left(\frac{[A]_H}{\gamma_H}\right)^n \tag{10}$$

Indem man sämtliche Operationen durchführt, erhält man:

$$[B]_Z^m \cdot [A]_H^n = \gamma_Z^m \cdot \gamma_H^n \cdot S_{B_m A_n} \tag{11}$$

Es ist ersichtlich, daß der Ausdruck links des Gleichheitszeichens (11) ebenfalls ein „scheinbares (bedingtes) Löslichkeitsprodukt" darstellt, [5–7] das mit $S_{(B_m A_n)_{H,Z}}$ bezeichnet werden kann,[8] und das man folgendermaßen ausdrückt:

$$S_{(B_m A_n)_{H,Z}} = \gamma_Z^m \cdot \gamma_H^n \cdot S_{B_m A_n} \tag{12}$$

Mit Hilfe der Formel (12) kann man Nachstehendes berechnen[8]:

– Den Anfangs- und Endpunkt-pH-Wert der Auflösung des Niederschlags $B_m A_n$ in Anwesenheit einer gewissen Menge des komplexierenden Liganden, indem man:

$$\gamma_H = \sqrt[n]{\frac{S_{(B_m A_n)_{H,Z}}}{S_{B_m A_n} \cdot \gamma_Z^m}} \tag{13}$$

berechnet und nachher den pH-Wert aus der Beziehung: $\gamma_H = f(\mathrm{pH})$ bestimmt.

– Den Anfangs- und Endpunkt pZ-Wert der Auflösung des Niederschlags $B_m A_n$ in Anwesenheit einer gewissen Konzentration von H^+-Ionen, also bei einem bestimmten pH-Wert, indem man:

$$\gamma_Z = \sqrt[m]{\frac{S_{(B_m A_n)_{H,Z}}}{S_{B_m A_n} \cdot \gamma_H^n}} \tag{14}$$

---

[5] A. Ringbom, *J. Chem. Educ.*, **35**, 282 (1958).

[6] A. Ringbom, „Complexation Reactions" in I. M. Kolthoff und P. J. Elving, „Treatise on Analytical Chemistry", I. Teil, I. Bd., 14. Kap., Interscience, New York, 1959.

[7] A. Ringbom, „Complexation in Analytical Chemistry", Interscience, New York, 1963, S. 67.

[8] I. Al. Crişan, Dissertation, Cluj, 1964.

berechnet und nachher den pZ-Wert aus der Beziehung: $\gamma_Z = f(\mathrm{p}Z)$ bestimmt.

Praktisch wird die Berechnung folgendermaßen ausgeführt:

– Den Anfangs-pH-Wert der Auflösung: wenn man annimmt, daß 1% des Niederschlags gelöst ist, und wenn man die analytische Konzentration des Niederschlags kennt, so berechnet man die Konzentrationen $[B]_Z$ und $[A]_{\mathrm{H}}$, welche dann in die Formel eingesetzt werden. Den γ_Z-Wert erhält man für eine bestimmte Konzentration des komplexierenden Liganden Z aus einer graphischen Darstellung $\log \gamma_Z = f(\mathrm{p}Z)$ für die sich bildende Verbindung BZ_v.

– Für den Endpunkt pH-Wert der Auflösung: nimmt man an, daß der ganze Niederschlag gelöst wurde. Kennt man die Menge des Niederschlags, so berechnet man $[B]_Z$ und $[A]_{\mathrm{H}}$; dann setzt man diese zusammen mit demselben γ_Z-Wert wie oben in die Formel ein und führt die Berechnungen durch.

Auf dieselbe Art geht man auch bei der Berechnung des Anfangs- und Endpunkt-pZ-Wertes der Auflösung vor, indem man aber in diesem Fall die γ_{H}-Werte für die Säure H_mA verwendet.

II. DER KOMPLEXIERENDE LIGAND REAGIERT MIT DEN WASSERSTOFFIONEN

In der analytischen Praxis tritt die Auflösung eines Niederschlags B_mA_n unter gleichzeitiger Einwirkung der H^+-Ionen und eines komplexierenden Liganden Z, welcher seinerseits mit den H^+-Ionen reagiert, öfter auf. In diesem Fall werden in der Lösung alle chemischen Teilchen, welche von der Säure H_sZ stammen (das nicht protonische Teilchen Z und alle protonischen Verbindungen, einschließlich H_sZ) vorhanden sein. Bezeichnet man mit $[Z]_{\mathrm{H}}$ die Summe aller dieser Teilchen und befolgt man einen ähnlichen Überlegungsvorgang, wie um $[A]_{\mathrm{H}}$ auszudrücken, so erhält man:

$$[Z]_{\mathrm{H}} = \alpha_{\mathrm{H}} \cdot [Z] \tag{15}$$

(Hier wurde mit α_{H} die Verteilungskonstante des komplexierenden Liganden Z ähnlich wie γ_{H} ausgedrückt). Man sieht, daß in Anwesenheit der H^+-Ionen:

$$\alpha_{\mathrm{H}} \longrightarrow 1 \tag{16}$$

$$[Z]_{\mathrm{H}} \longrightarrow [Z] \tag{17}$$

In Anwesenheit der Wasserstoffionen steigt der α_{H}-Wert mit der zunehmenden Konzentration der Wasserstoffionen, also wird die Konzentration der freien Teilchen Z proportional sinken und als Folge davon sinkt im selben Maße auch die Konzentration des Komplexes BZ_v. In diesem Fall sinkt der Wert:

$$\gamma_Z = \frac{[B]_Z}{[B^{n+}]} \tag{18}$$

proportional mit α_{H}, also kann man noch schreiben, daß:

$$\frac{\gamma_Z}{\alpha_{\mathrm{H}}} = \frac{[B]_{\mathrm{H}Z}}{[B^{n+}]} \tag{19}$$

In diesen Gleichungen wurde mit $[B]_Z$ die Konzentration aller Teilchen bezeichnet, welche das Kation B^{n+} in Anwesenheit eines komplexierenden Liganden Z enthalten, welcher mit H^+ nicht reagiert und mit $[B]_{HZ}$ wurde die Konzentration derselben Teilchen, im Fall einer Reaktion zwischen H^+ und Z, bezeichnet. Es ist ersichtlich, daß :

$$[B]_{HZ} < [B]_Z.$$

In diesem Fall :

$$[B^{n+}] = \frac{[B]_{HZ}\cdot\alpha_H}{\gamma_Z} \tag{20}$$

Setzt man den Wert $[B^{n+}]$ und $[A^{m-}]$ aus (20) und aus (21) :

$$[A^{m-}] = \frac{[A]_H}{\gamma_H} \tag{21}$$

in Gleichung (9) ein, so erhält man :

$$S_{B_m A_n} = \left(\frac{[B]_{HZ}\cdot\alpha_H}{\gamma_Z}\right)^m \left(\frac{[A]_H}{\gamma_H}\right)^n \tag{22}$$

Indem man die Operationen durchführt und die Ausdrücke gruppiert, erhält man :

$$[B]^m_{HZ}\cdot[A]^n_H = \frac{\gamma_Z^m\cdot\gamma_H^n}{\alpha_H^m}\cdot S_{B_m A_n} \tag{23}$$

Wird das linke Glied dieser Gleichung mit $S_{(B_m A_n)HZ,\,H}$ bezeichnet, so erhält man den Ausdruck des „*scheinbaren* (*bedingten*) *Löslichkeitsproduktes*" :

$$S_{(B_m A_n)HZ,\,H} = \frac{\gamma_Z^m\cdot\gamma_H^n}{\alpha_H^m}\cdot S_{B_m A_n} \tag{24}$$

falls der Niederschlag $B_m A_n$ mit einer Lösung in Berührung ist, die H^+-Ionen und Z enthält, welche miteinander gemäß Reaktion (4) reagieren. Aus Formel (24) geht hervor, daß je größer die Wechselwirkung zwischen H^+ und Z ist, um so weniger der Niederschlag $B_m A_n$ gelöst wird. Dies wird auch von der Erfahrung bewiesen werden.

Aus Formel (24) kann man den Anfangs- und Endpunkt pZ-Wert der Auflösung des Niederschlags $B_m A_n$ bei einem gewissen pH-Wert berechnen

$$\gamma_Z = \sqrt[m]{\frac{\alpha_H^m\cdot S_{(B_m A_n)HZ,\,H}}{\gamma_H^n\cdot S_{B_m A_n}}} \tag{25}$$

Liest man dann den pZ-Wert von einer graphischen Darstellung : $\gamma_Z = f(\mathrm{p}Z)$ ab, so ermittelt man die Konzentration des Hilfsreaktanten Z, die nötig ist, um den Niederschlag bei einem bestimmten pH-Wert aufzulösen.

Praktisch geht man folgendermaßen vor :

— Anfangs-pZ-Wert der Auflösung (Endpunkt des Fällens) : man nimmt an, daß der Niederschlag $B_m A_n$ zu 0,1% oder 1% gelöst ist und berechnet den Wert $S_{(B_m A_n)HZ,\,H}$. Die Werte für $S_{B_m A_n}$ werden aus Tabellen genommen, während γ_H und α_H sich aus den entsprechenden graphischen Darstellungen (für den gegebenen Wert) ergeben.

— Endpunkt-pZ-Wert der Auflösung (Anfang des Fällens): man nimmt an, daß der Niederschlag $B_m A_n$ gänzlich gelöst ist und berechnet so den Wert für $S_{(B_m A_n)_{HZ,H}}$, während die Werte γ_H, α_H und $S_{B_m A_n}$ dieselben bleiben wie vorher.

Mit Hilfe der Formel (25) erhielt man Ergebnisse für den Fall des Auflösens von $Fe(OH)_3$ in Essigsäure oder Acetat bei pH = 5 und pH = = 6, wobei angenommen wurde, daß sich die Verbindung $[Fe(CH_3COO)_2]^+$ bildet, deren Stabilitätskonstante ungefähr den Wert 10^8 hat.[9] Diese Ergebnisse sind in Tabelle 1 eingetragen.

Tabelle 1

$[Fe(OH)_3]$ m/l	$S_{(B_m A_n)_{HZ,H}}$	pH = 6		pH = 5	
		γ_Z	pZ	γ_Z	pZ
10^{-1}	3.10^{-2}	$10^{12,47}$	−4,45	$10^{9,47}$	−1,47
10^{-2}	3.10^{-4}	$10^{10,47}$	−2,45	$10^{7,47}$	0,50
10^{-3}	3.10^{-6}	$10^{8,47}$	−0,45	$10^{5,47}$	2,50
10^{-4}	3.10^{-8}	$10^{6,47}$	1,50	$10^{3,47}$	4,50
10^{-6}	3.10^{-10}	$10^{4,47}$	3,50	$10^{1,47}$	6,55

Obige Ergebnisse ermöglichen es, richtige Schlußfolgerungen zu ziehen, sogar wenn man berücksichtigt, daß der Wert der Stabilitätskonstante des Acetat-Fe(III)-Komplexes von Komar[9] nur annähernd gegeben wurde. Man sieht, daß bei pH = 5 und sogar bei pH = 6 [für verdünntere Lösungen als $10^{-3}-10^{-2}$ m$Fe(OH)_3$], die Essigsäure das Fällen des $Fe(OH)_3$ verhindern oder das einmal gebildete $Fe(OH)_3$ auflösen kann, wenn man die berechnete (oder etwas größere) Menge Essigsäure hinzufügt. Für Mengen von Fe^{3+} von höchstens 10^{-2} Iongramm/l Größenordnung, welche man oft in komplexonometrischen Titrationen verwendet, ist eine Menge von 3 m Natriumacetat oder 3 m Essigsäure pro Liter (die Lösung wurde mit CH_3COOH oder NaOH auf den gewünschten pH-Wert gebracht) ausreichend. Praktische Versuche haben in befriedigender Übereinstimmung mit obigen Berechnungen gezeigt, daß falls man mit Lösungen von $10^{-3}-10^{-2}$ m $FeCl_3$ arbeitet, es ausreichend ist, eine 3%ige Essigsäurelösung oder 3%ige Natriumacetatlösung zu verwenden.

Aus Formel (24) kann man auch den Anfangs- und Endpunkt pH-Wert der Auflösung des Niederschlags $B_m A_n$ in Anwesenheit einer gewissen Menge des Liganden Z (also bei einem bestimmten pZ-Wert) berechnen und zwar mit Gleichung:

$$\gamma_H = \sqrt[n]{\frac{\alpha_H^m \cdot S_{(B_m A_n)_{HZ,H}}}{\gamma_Z^m \cdot S_{B_m A_n}}} \tag{26}$$

Die Berechnungen werden in derselben Art durchgeführt, wie für die Berechnungen der Anfangs- und Endpunkt-pZ-Werte der Auflösung.

---

[9] N. P. Komar, *Zhur analit. Khim.*, **14**, 152 (1959).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 819 −833 (1967)

DIE VERKNÜPFUNG (KONNEXION) DER GLEICHGEWICHTE DER KOMPLEXEN SUBSTITUTIONS- UND ADDITIONSREAKTIONEN

ANWENDUNGEN IN DER ANALYTISCHEN CHEMIE *

I. AL. CRIŞAN

vom Lehrstuhl für Analytische Chemie der Babeş-Bolyai-Universität, Cluj,
str. Arany Janos 11

Eingegangen am 15. November 1966

Es wird gezeigt, daß die klassische Gesamtgleichgewichtskonstante einer komplexen Substitutions- und Additionsreaktion (also einer Reaktion die aus mehreren elementaren, zu einem chemischen System verknüpften Gleichgewichten besteht) die Form: $K = \Pi_D/\Pi_L$ hat. Π_D und Π_L sind die Produkte aller Stabilitätskonstanten der partialdissoziierten Reaktionspartner des rechten, bzw. des linken Gliedes der Reaktion zur Potenz der betreffenden stöchiometrischen Koeffizienten. Ebenfalls wird die Konstante K als Funktion des Umwandlungsgrades des Hauptreagens oder als Funktion des Bildungsgrades des Hauptproduktes einer gewissen Reaktion und der analytischen Konzentration c_0 dieses Reaktionspartners ausgedrückt. Die abgeleiteten Formeln können zur Berechnung der konkreten Arbeitsbedingungen, in welchen die verschiedenen Titrationen stattfinden, angewendet werden.

In der analytischen Chemie erörtert man viele Substitutions- oder Additionsreaktionen (Spaltungsreaktionen), die in vielen konkreten Fällen Verwendung finden. Um gute Ergebnisse zu erzielen, ist es aber erforderlich, die chemischen Bedingungen, unter denen diese Reaktionen ablaufen oder stattfinden können, genau zu kennen.

Bis zur Zeit sind viele Berechnungsverfahren der konkreten Arbeitsbedingungen ausgearbeitet worden; diese sind alle in den klassischen und modernen Handbüchern enthalten. In einigen Fällen konnten auch allgemeine Berechnungsformeln für bestimmte Reaktionsarten aufgestellt werden.

In den letzten Jahren wurden besonders eingehend und in verallgemeinerter Weise [1] zwei große Reaktionsgruppen studiert, und zwar erstens die Substitutionsreaktionen: mit einem Reagens, das sich nicht an anderen Gleichgewichten beteiligt[2], mit einem Reagens, das sich an einem Vorgleichgewicht beteiligt[3] und die Doppelsubstitutionsreaktionen.[4] Hernach wurden auch die Additions-(Spaltungs-)reaktionen studiert und zwar zwischen Reagenzien, die sich nicht an anderen Gleichgewichten beteiligen,[5] zwischen diesen und den Reagenzien, die sich an anderen Gleichgewichten beteiligen[6] und zwischen Reagenzien, die sich an anderen Gleichgewichten beteiligen.[7]

---

* Die Arbeit wurde anläßlich der dritten republikanischen Konferenz für Chemie, in Timişoara, 27.—30. Juni 1966, mitgeteilt.

[1] I. Al. Crişan, Dissertation, Cluj, 1964.

Diese Studien gestatten es, einige verallgemeinerte Formeln abzuleiten, anhand derer für das Studium einiger Reaktionen, die sonst untereinander beziehungslos erscheinen würden, eine neue und einheitliche Methodologie aufzustellen.

Man konnte also praktisch die chemischen Bedingungen feststellen, unter denen die Reaktionen bei den komplexonometrischen Titrationen stattfinden.[1-8] Das wichtigste Ergebnis dieser Arbeit ist aber, daß sie neue und bessere Aussichten für das Studium der chemischen Reaktionen und deren Anwendung in der analytischen Chemie eröffnet.

Um allgemeine Schlußfolgerungen zu ziehen und um alle Reaktionen, die in der analytischen Chemie verwendet werden, von einem gemeinsamen Standpunkt aus zu studieren, ist es notwendig die allgemeine und komplexe Substitutions- und Additionsreaktion zu kennen.

Eine derartige komplexe Substitutions- und Additionsreaktion, in der man alle allgemeinen Fälle, die oben erwähnt wurden,[1-7] wiederfindet, ist:

$$\begin{aligned} m D_a E_b + n F_d G_e + p I_f J_g + q L + r R \rightleftharpoons{} & s D_h E_i L_j + \text{ş} D_k F_{\ddot{o}} + \\ & + t D_x I_y + \text{ţ} D_\gamma R_\delta + u E_\varepsilon G_\lambda + \ddot{u} F_\mu G_\nu I_\pi J_\rho + v L_\sigma R_\tau + w E + z J \qquad (1) \end{aligned}$$

für welche das Massenwirkungsgesetz folgende Form hat:

$$K = \frac{[D_h E_i L_j]^s [D_k F_{\ddot{o}}]^{\text{ş}} [D_x I_y]^t [D_\gamma R_\delta]^{\text{ţ}} [E_\varepsilon G_\lambda]^u [F_\mu G_\nu I_\pi J_\rho]^{\ddot{u}} [L_\sigma R_\tau]^v [E]^w [J]^z}{[D_a E_b]^m [F_d G_e]^n [I_f J_g]^p [L]^q [R]^r}. \qquad (2)$$

Wenn man annimmt, daß die Bildungsreaktionen der Reagenzien und der Reaktionsprodukte bekannt sind, die teilweise dissoziiert und aus individuellen chemischen Spezien gebildet sind, dann kann man folgende Stabilitätskonstanten (Stabilitätsprodukte) schreiben:

$$K_{D_a E_b} = \frac{[D_a E_b]}{[D]^a [E]^b} \qquad (3)$$

$$K_{F_d G_e} = \frac{[F_d G_e]}{[F]^d [G]^e} \qquad (4)$$

---

[2] C. Liteanu und I. Crişan, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **8**, *2*, 113 (1963).

[3] C. Liteanu und I. Crişan, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **9**, *1*, 39 (1964).

[4] C. Liteanu und I. Crişan, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **9**, *1*, 29 (1964).

[5] I. Crişan, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **10**, *2*, 127 (1965).

[6] I. Al. Crişan, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **11**, *2*, 33 (1966).

[7] I. Al. Crişan, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **12**, *1*, 63 (1967).

[8] C. Liteanu und I. Crişan, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **10**, *1*, 105 (1965).

$$K_{I_f J_g} = \frac{[I_f J_g]}{[I]^f\,[J]^g} \tag{5}$$

$$K_{D_h E_i L_j} = \frac{[D_h E_i L_j]}{[D]^h\,[E]^i\,[L]^j} \tag{6}$$

$$K_{D_k F_{\ddot{o}}} = \frac{[D_k F_{\ddot{o}}]}{[D]^k\,[F]^{\ddot{o}}} \tag{7}$$

$$K_{D_x I_y} = \frac{[D_x I_y]}{[D]^x\,[I]^y} \tag{8}$$

$$K_{D_\gamma R_\delta} = \frac{[D_\gamma R_\delta]}{[D]^\gamma\,[R]^\delta} \tag{9}$$

$$K_{E_\varepsilon G_\lambda} = \frac{[E_\varepsilon G_\lambda]}{[E]^\varepsilon\,[G]^\lambda} \tag{10}$$

$$K_{F_\mu G_\nu I_\pi J_\rho} = \frac{[F_\mu G_\nu I_\pi J_\rho]}{[F]^\mu\,[G]^\nu\,[I]^\pi\,[J]^\rho} \tag{11}$$

$$K_{L_\sigma R_\tau} = \frac{[L_\sigma R_\tau]}{[L]^\sigma\,[R]^\tau} \tag{12}$$

Aus den Gleichungen (3)—(12) kann man die Gleichgewichtskonzentrationen aller Reaktionspartner der Reaktion (1), die teilweise dissoziiert sind, ausdrücken und die Werte in Gleichung (2) einsetzen, wodurch man folgende Gleichung erhält :

$$K = \frac{K^{s}_{D_h E_i L_j}\cdot K^{\text{ș}}_{D_k F_{\ddot{o}}}\cdot K^{t}_{D_x I_y}\cdot K^{\text{ț}}_{D_\gamma R_\delta}\cdot K^{u}_{E_\varepsilon G_\lambda}\cdot K^{\ddot{u}}_{F_\mu G_\nu I_\pi J_\rho}\cdot K^{v}_{L_\sigma R_\tau}}{K^{m}_{D_a E_b}\cdot K^{n}_{F_d G_e}\cdot K^{p}_{I_f J_g}}, \tag{13}$$

weil für die Reaktion (1) folgende Gleichungen stattfinden :

$$am = hs + k\text{ș} + tx + \text{ț}\gamma \tag{14}$$

$$bm = is + u\varepsilon + w \tag{15}$$

$$dn = \ddot{o}\text{ș} + \mu\ddot{u} \tag{16}$$

$$en = u\lambda + \ddot{u}\nu \tag{17}$$

$$fp = ty + \ddot{u}\pi \tag{18}$$

$$gp = \ddot{u}\rho + z \tag{19}$$

$$q = js + v\sigma \tag{20}$$

$$r = \text{ț}\delta + v\tau \tag{21}$$

Man bemerkt, daß der Zähler gerade das Produkt aller Stabilitätskonstanten der Reaktionsprodukte ist, die die betreffenden stöchiometrischen Koeffizienten als Potenzwert haben, während der Nenner aus dem Produkt der Stabilitätskonstanten der Reagenzien besteht, die die angemessenen stöchiometrischen Koeffizienten als Potenzwert haben.

Diese Bemerkung ist für alle Reaktionstypen gültig, die ein Gleichgewicht aufweisen und man kann sie verallgemeinern. Bezeichnet man mit Π_{Dextro} oder Π_D das Produkt der Stabilitätskonstanten der Reaktionsprodukte (aus dem rechten Glied) und mit Π_{Levo} oder Π_L das Produkt der Stabilitätskonstanten der Reagenzien (aus dem linken Glied) der Reaktion, die die betreffenden stöchiometrischen Faktoren also Potenzwert haben, so erhält man für die Reaktion (1):

$$\Pi_D = K^{s}_{D_hE_iL_j} \cdot K^{s}_{D_kF_\delta} \cdot K^{t}_{D_xI_y} \cdot K^{t}_{D_\gamma R_\delta} \cdot K^{u}_{E_\varepsilon G_\lambda} \cdot K^{\ddot{u}}_{F_\mu G_\nu I_\pi J_\rho} \cdot K^{v}_{L_\sigma R_\tau} \tag{22}$$

und

$$\Pi_L = K^{m}_{D_aE_b} \cdot K^{n}_{F_dG_e} \cdot K^{p}_{I_fJ_g} \tag{23}$$

Nach Einführung in Gleichung (13) erhält man *die allgemeine Formel der Gleichgewichtsverknüpfung* (von Solvolyse, Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit abgesehen):

$$K = \frac{\Pi_D}{\Pi_L}. \tag{24}$$

Aufgrund der Formel (24) kann man folgende allgemeine Schlüsse ziehen:

1. Die klassische Gesamtgleichgewichtskonstante jedwelcher komplexer Substitutions- oder Additionsreaktion K wird durch das Verhältnis zwischen dem Produkt aller Stabilitätskonstanten, die zum entsprechenden stöchiometrischen Faktor erhoben wurden, betreffend die teilweise dissoziierten Reaktionsprodukte des rechten Reaktionsgliedes und dem Produkt aller Stabilitätskonstanten der teilweise dissoziierten Reagenzien des linken Reaktionsgliedes, die zum entsprechenden stöchiometrischen Faktor erhoben wurden, ausgedrückt.

2. Die Reaktionspartner, die sich an anderen Gleichgewichten nicht beteiligen (hier z. B.: L, R, E, J) wirken durch ihre ionische Kraft und nur durch das Gleichgewicht, aus welchem sie stammen oder an welchem sie sich beteiligen.

3. Die Reaktionspartner, die sich in der Lösung befinden und sich nicht am Gleichgewicht beteiligen, wirken nur durch ihre ionische Kraft auf die Konstante K.

4. Die Lage des Gleichgewichtes der gesamten Reaktion ist von der Lage des elementaren Gleichgewichtes bestimmt. Mit anderen Worten, es gibt eine Ähnlichkeit mit der Reaktionskinetik in dem Sinn, daß die Gesamtgeschwindigkeit einer Reaktion von dem langsamsten Prozeß bestimmt wird (dieser ist geschwindigkeitsbestimmend). Auch hier ist die Lage des Gleichgewichtes der komplexen Reaktionen vom stabilsten Prozeß (Gleichgewicht) bestimmt (positionsbestimmend).

5. Die Formel (24) kann als neuer Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes und zwar als verallgemeinerte Form betrachtet werden.

6. Die Formel (24) kann als Erläuterung des thermodynamischen Nullgesetzes betrachtet werden, das bei chemischen Gleichgewichten angewandt wird und in diesem Fall wie folgt ausgedrückt werden kann: *wenn zwei chemische Systeme A und B im Gleichgewicht mit einem dritten (C) sind, dann sind auch die ersten zwei (A und B) untereinander im che-*

mischen Gleichgewicht. Die gesamte Konstante K widerspielgelt eben dieses komplexe Gleichgewicht, gleichgültig wieviele chemische Systeme sich daran beteiligen.

7. Alle Formeln der Substitutions- und Additionsreaktionen[1-8] die in unseren vorhergehenden Arbeiten abgeleitet wurden, sind Sonderfälle des Ausdrucks (24).

Es ist interessant zu zeigen, daß bis in letzter Zeit nur wenige konkrete Formeln des allgemeinen Ausdrucks der Gleichgewichtsverknüpfung (24) bekannt waren. Diese waren für Dissoziationsreaktionen (Spaltungsreaktionen) und nicht für Additionsreaktionen (Bildungsreaktionen) geschrieben. So kannte man z. B. für die Hydrolysationsreaktionen:

$$n\,\mathrm{H_2O} + B^{n+} \rightleftharpoons B(\mathrm{OH})_n + n\,\mathrm{H}^+ \tag{25}$$

$$n\,\mathrm{H_2O} + A^{m-} \rightleftharpoons H_mA + m\,\mathrm{HO}^- \tag{26}$$

die klassischen Formeln der Hydrolysationskonstanten[9,10]:

$$K_h' = \frac{P_{\mathrm{H_2O}}}{k_b} \tag{27}$$

und

$$K_h'' = \frac{P_{\mathrm{H_2O}}}{k_a} \tag{28}$$

(hier sind k_a und k_b Dissoziationskonstanten). Den ersten großen Schritt in dieser Richtung machten Schwarzenbach und Mitarb.[11,12] welche in den Jahren 1951 und 1954 zeigten, daß die Reaktionen des Doppelaustausches:

$$MY + M' \rightleftharpoons M'Y + M \tag{29}$$

$$MY + H_3L + M' \rightleftharpoons ML + M'Y + 3\,H^+ \tag{30}$$

folgende Gleichgewichtskonstanten haben:

$$K_{29} = \frac{K_{M'Y}}{K_{MY}} \tag{31}$$

$$K_{30} = \frac{K_{ML} \cdot K_{M'Y}}{K_{H_3L} \cdot K_{MY}} \tag{32}$$

Mit diesen haben sie zahlreiche Stabilitätskonstanten der Metallkomplexonate berechnet. Man muß bemerken, daß sich auch Iatzimirskii[13] dem Kern des Problems genähert hat, und besonders Wehber,[14]

---

[9] C. D. Nenițescu, „Chimie Generală", II. Aufl., Editura Tehnică, Bukarest, 1963, S. 288 – 289.

[10] C. Liteanu, „Chimie analitică cantitativă. Volumetria", IV. Aufl., Editura de Stat Didactică și Pedagogică, Bukarest, 1964, S. 87 – 89.

[11] G. Schwarzenbach und E. Freitag, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1492, 1503 (1951).

[12] G. Schwarzenbach, R. Gut und G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, **37**, 937 (1954)

[13] K. B. Iatzimirskii, *Zhur. analit. Khim.*, **10**, 94 (1955).

[14] P. Wehber, *Z. analyt. Chem.*, **153**, 249 (1956).

der auch einige Formeln für die Berechnung der Arbeitsverfahren gegeben hat, aber die Lösung nicht finden konnte. Diese Lösung hat sich erst seit dem oben erwähnten Studium der Substitutions- und Additionsreaktionen[1-8] ergeben.

Die gesamte Gleichgewichtskonstante K der Reaktion (1) kann noch als Funktion des Umwandlungsgrades β eines beliebigen Reagens ausgedrückt werden, z. B. des Reagens D_aE_b, welches in diesem Fall als Hauptreagens oder als unabhängiges Reagens angenommen wird. Wird der Umwandlungsgrad des Hauptreagens (hier D_aE_b) als Verhältnis :

$$\beta = \frac{\text{Zahl der in der Reaktion umgewandelten Mole } D_aE_b}{\text{Gesamtzahl der ursprünglich anwesenden Mole } D_aE_b} \tag{33}$$

definiert und die ursprüngliche Konzentration dieses Partners mit c_0 notiert, so kann man, falls die Konzentration aller anderen Reagenzien (die man als abhängig annimmt) in stöchiometrischem Verhältnis stehen, alle Konzentrationen der abhängigen Reaktionspartner als Funktionen von β und c_0 mit Hilfe der Reaktionsstöchiometrie ausdrücken. Folglich, kann man für das stöchiometrischen Gleichgewicht der Reaktion (I) schreiben :

$$[D_aE_b]_{\text{umgewandelt}} = \beta \cdot c_0 \tag{34}$$

$$[D_aE_b]_{\text{nicht umgewandelt}} = (1 - \beta) \cdot c_0 \tag{35}$$

$$[\text{Reagens}]_{\text{nicht umgewandelt}} = \frac{\eta}{m}\,[D_aE_b]_{\text{nicht umgewandelt}} = \frac{\eta}{m}\,(1 - \beta) \cdot c_0 \tag{36}$$

$$[\text{Reaktionsprodukt}]_{\text{gebildet}} = \frac{\varkappa}{m}\,[D_aE_b]_{\text{umgewandelt}} = \frac{\varkappa}{m} \cdot \beta \cdot c_0 \tag{37}$$

wo :

$$\eta = n,\ p,\ q, \text{ oder } r$$

$$\varkappa = s,\ \text{ș},\ t,\ \text{ț},\ u,\ \ddot{u},\ v,\ w \text{ oder } z \tag{38}$$

ist.

Werden alle Gleichgewichtskonzentrationen der sekundären Reagenzien und der Reaktionsprodukte mit Hilfe der Gleichungen (36) und (37) ausgedrückt und in Gleichung (2) eingesetzt, so geht nach den entsprechenden mathematischen Operationen und Ordnungen folgender Ausdruck hervor :

$$K = \frac{s^s \text{ș}^{\text{ș}} t^t \text{ț}^{\text{ț}} u^u \ddot{u}^{\ddot{u}} v^v w^w z^z \cdot c_0^{s+\text{ș}+t+\text{ț}+u+\ddot{u}+v+w+z-m-n-p-q-r} \cdot \beta^{s+\text{ș}+t+\text{ț}+u+\ddot{u}+v+w+z}}{m^{s+\text{ș}+t+\text{ț}+u+\ddot{u}+v+w+z-n-p-q-r} \cdot n^n p^p q^q r^r \cdot (1 - \beta)^{m+n+p+q+r}} \tag{40}$$

Der Ausdruck (40) ist die allgemeine Formel, welche die Abhängigkeit zwischen der Gleichgewichtskonstante K der Reaktion (1) und dem Umwandlungsgrad β des Reagens D_aE_b widerspiegelt. Man kann noch schreiben :

$$K = \varphi(\beta) \tag{41}$$

und

$$\beta = \varphi'(K) \tag{42}$$

Wenn man den Ausdruck (40) näher studiert, bemerkt man folgende allgemeine Regeln :

A. Der Zähler des Bruches besteht aus dem Produkt folgender Faktoren.

a. Das Produkt der stöchiometrischen Koeffizienten aus dem rechten Glied der Reaktion zur eigenen Potenz (Koeffizient wird zu sich selbst, zum Koeffizienten, erhoben). (Dieses Produkt wird mit S_D bezeichnet; hier ist $S_D = s^s \cdot ș^s \cdot t^t \cdot ț^t \cdot u^u \cdot ü^{ü} \cdot v^v \cdot w^w \cdot z^z$).

b. Die analytische Konzentration c_0 des Hauptreagens, welche die Differenz zwischen der stöchiometrischen Koeffizientensumme aus dem rechten Glied (bezeichnet mit Σ_D; hier ist $\Sigma_D = s + ș + t + ț + u + ü + v + w + z$) und der stöchiometrischen Koeffizientensumme aus dem linken Glied der Reaktion (bezeichnet mit $S_0 + \Sigma_L$; hier ist $S_0 = m$ und $\Sigma_L = n + p + q + r$), als Exponenten enthält.

c. Der Umwandlungsgrad β des Hauptreagens, der zur Potenz Σ_D erhoben wird, die die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten des rechten Gliedes der Reaktion darstellt.

B. Der Nenner des Bruches ist aus dem Produkt folgender Faktoren gebildet :

a. Der stöchiometrische Koeffizient des Hauptreagens (bezeichnet mit S_0; hier ist $S_0 = m$) der die Differenz zwischen der Summe Σ_D der stöchiometrischen Koeffizienten aus dem rechten Glied und der Summe Σ_L der stöchiometrischen Koeffizienten der abhängigen Reagenzien aus dem linken Glied der Reaktion als Exponenten enthält.

b. Das Produkt der stöchiometrischen Koeffizienten der abhängigen Reagenzien, davon jeder zur eigenen Potenz (dieses Produkt bezeichnet man mit S_L; hier ist $S_L = n^n \cdot p^p \cdot q^q \cdot r^r$).

c. Das Glied $(1 - \beta)$ zu folgender Potenz : Summe $S_0 + \Sigma_L$ aller stöchiometrischen Koeffizienten aus dem linken Glied der Reaktion.

Wenn man diese Bemerkungen verallgemeinert und sie in Gleichung (40) einsetzt, so erhält man :

$$K = \frac{S_D \cdot c_0^{\Sigma_D - S_0 - \Sigma_L} \cdot \beta^{\Sigma_D}}{S_0^{\Sigma_D - \Sigma_L} \cdot S_L \cdot (1 - \beta)^{S_0 + \Sigma_L}} \tag{43}$$

Bezeichnet man mit S den stöchiometrischen Bruch :

$$S = \frac{S_D}{S_0^{\Sigma_D - \Sigma_L} \cdot S_L} \tag{44}$$

so kann man weiter schreiben :

$$K = \frac{S \cdot c_0^{\Sigma_D - S_0 - \Sigma_L} \cdot \beta^{\Sigma_D}}{(1 - \beta)^{S_0 + \Sigma_L}} \tag{45}$$

Daraus erkennt man, daß im Falle einer einfachen Additionsreaktion zwischen zwei Reagenzien, die sich nicht an anderen Gleichgewichten beteiligen und falls alle stöchiometrischen Koeffizienten gleich mit der Einheit sind, sich als Sonderfall das nicht gerade geeignet bezeichnete „*Verdünnungsgesetz*“ *von Ostwald* wiederfinden läßt:

$$K = \frac{\beta}{(1-\beta)^2 \cdot c_0} \tag{46}$$

Hier wurde es für die Bildungsreaktion und nicht für die Dissoziation geschrieben (der Dissoziationsgrad wurde mit $1 - \beta$ bezeichnet).

Die Gleichung (45) kann man noch:

$$S \cdot c_0^{\Sigma_D - S_0 - \Sigma_L} \cdot \beta^{\Sigma_D} - K \cdot (1-\beta)^{S_0 + \Sigma_L} = 0 \tag{47}$$

schreiben. Nachdem das Glied $(1 - \beta)$ zur Potenz $S_0 + \Sigma_L$ erhoben wurde, hat Gleichung (47) folgende Form:

$$\begin{aligned} & S \cdot c_0^{\Sigma_D - S_0 - \Sigma_L} \cdot \beta^{\Sigma_D} - (-1)^{S_0 + \Sigma_L} \cdot C_{S_0+\Sigma_L}^{S_0+\Sigma_L} \cdot K \cdot \beta^{S_0+\Sigma_L} + \cdots + \\ & + C_{S_0+\Sigma_L}^{3} \cdot K \cdot \beta^3 - C_{S_0+\Sigma_L}^{2} \cdot K \cdot \beta^2 + C_{S_0+\Sigma_L}^{1} \cdot K \cdot \beta - K = 0 \end{aligned} \tag{48}$$

($C_{S_0+\Sigma_L}^{x}$ sind Kombinationen von $S_0 + \Sigma_L$ Elementen, zu je x genommen und $x = 1, 2, 3, \ldots, S_0 + \Sigma_L$).

Der Ausdruck (48) ist eigentlich die allgemeine Gleichung des Umwandlungsgrades des gegebenen Hauptreagens (hier D_aE_b) einer Reaktion. Folglich kann sie in jedwelchen komplexen Substitutions- und Additionsreaktionen angewandt werden und es ist selbstverständlich, daß in jedem konkreten Fall eine vereinfachte Gleichung erhalten wird, welche für den gegebenen Fall spezifisch ist. Man bemerkt, daß die Eigentümlichkeit jeder konkreten Reaktion durch die Stöchiometrie der Reaktion, durch die Konzentration der Reagenzien und besonders durch die Gesamtgleichgewichtskonstante K widerspiegelt wird.

Die Gesamtgleichgewichtskonstante K der Reaktion (1) kann auch als Funktion des Bildungsgrades β_f eines beliebigen Reaktionsproduktes ausgedrückt werden, z.B. des Reaktionsproduktes $D_\sigma R_\delta$, welches in diesem Falle als Hauptprodukt (und alle anderen Reaktionsprodukte als Nebenprodukte) der Reaktion angenommen wird. Wenn der Bildungsgrad des Hauptproduktes der Reaktion (hier $D_\gamma R_\delta$) als Verhältnis:

$$\beta_f = \frac{\text{Zahl der in der Reaktion gebildeten Mole } D_\gamma R_\delta}{\text{Gesamtzahl der Mole } D_\gamma R_\delta \text{ die sich in der Gesamtreaktion bilden würden}} \tag{49}$$

definiert wird und man die Konzentration dieses Hauptproduktes die sich in der Gesamtreaktion bilden würde mit c bezeichnet, so kann man, falls die Konzentrationen aller Reaktionspartner in stöchiometrischem Verhältnis stehen, alle Gleichgewichtskonzentrationen der Reagenzien und der Reaktionsprodukte als Funktionen von β_f und c mittels der Reaktionsstöchiometrie ausdrücken. Folglich kann man für das stöchiometrische Gleichgewicht der Reaktion (1) schreiben:

$$[D_\gamma R_\delta]_{\text{gebildet}} = \beta_f \cdot c \tag{50}$$

$$[D_\gamma R_\delta]_{\text{nicht gebildet}} = (1 - \beta_f) \cdot c \tag{51}$$

$$[\text{Reagens}]_{\text{nicht umgewandelt}} = \frac{\eta'}{\underset{.}{t}}\,[D_\gamma R_\delta]_{\text{nicht gebildet}} = \frac{\eta'}{\underset{.}{t}}\,(1 - \beta_f)\cdot c \qquad (52)$$

$$[\text{Reaktionsprodukt}]_{\text{gebildet}} = \frac{\varkappa'}{\underset{.}{t}}\,[D_\gamma R_\delta]_{\text{gebildet}} = \frac{\varkappa'}{\underset{.}{t}}\cdot\beta_f\cdot c \qquad (53)$$

wo:

$$\eta' = m, n, p, q \text{ oder } r \qquad (54)$$

$$\varkappa' = s, \underset{.}{s}, t, u, \ddot{u}, v, w \text{ oder } z \qquad (55)$$

ist. Werden alle Gleichgewichtskonzentrationen der Reagenzien und der Reaktionsprodukte mit Hilfe der Gleichungen (50)—(53) ausgedrückt und in Gleichung (2) eingesetzt, so geht nach den entsprechenden mathematischen Operationen und Ordnungen folgender Ausdruck hervor:

$$K = \frac{s^s \underset{.}{s}^{\underset{.}{s}} t^t u^u \ddot{u}^{\ddot{u}} v^v w^w z^z \cdot c^{s+\underset{.}{s}+t+\underset{.}{t}+u+\ddot{u}+v+w+z-m-n-p-q-r} \cdot \beta_f^{s+\underset{.}{s}+t+\underset{.}{t}+u+\ddot{u}+v+w+z}}{\underset{.}{t}^{s+\underset{.}{s}+t+u+\ddot{u}+v+w+z-m-n-p-q-r} \cdot m^m n^n p^p q^q r^r \cdot (1-\beta_f)^{m+n+p+q+r}} \qquad (56)$$

Der Ausdruck (56) ist die allgemeine Formel, welche die Abhängigkeit zwischen der Gleichgewichtskonstante K der Reaktion (1) und dem Bildungsgrad β_f des Hauptproduktes der Reaktion (hier $D_\gamma R_\delta$) widerspiegelt. Man kann noch schreiben:

$$K = \varphi_f(\beta_f) \qquad (57)$$

oder

$$\beta_f = \varphi'_f(K) \qquad (58)$$

Wenn man den Ausdruck (56) näher studiert, bemerkt man folgende allgemeine Regeln:

A. Der Zähler des Bruches ist aus dem Produkt folgender Faktoren gebildet:

a. Das Produkt des stöchiometrischen Koeffizienten der Nebenprodukte aus dem rechten Glied der Reaktion zur eigenen Potenz (dieses Produkt wird mit S_{fD} bezeichnet; hier ist $S_{fD} = s^s \underset{.}{s}^{\underset{.}{s}} t^t u^u \ddot{u}^{\ddot{u}} v^v w^w z^z$).

b. Die analytische Konzentration c des Hauptproduktes der Reaktion, die sich in der Gesamtreaktion bilden würde und die die Differenz zwischen der stöchiometrischen Koeffizientensumme aus dem rechten Glied (bezeichnet mit $\Sigma_{fD} + S_{0f}$) und der stöchiometrischen Koeffizientensumme Σ_{fL} aus dem linken Reaktionsglied als Exponent enthält.

c. Der Bildungsgrad β_f des Hauptproduktes der Reaktion zur Potenz $\Sigma_{fD} + S_{0f}$, welche die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten des rechten Reaktionsgliedes darstellt.

B. Der Nenner des Bruches ist aus dem Produkt folgender Faktoren gebildet:

a. Der stöchiometrische Koeffizient des Hauptproduktes der Reaktion (bezeichnet mit S_{0f}; hier ist $S_{0f} = \underset{.}{t}$) der die Differenz zwischen der Summe Σ_{fD} der stöchiometrischen Koeffizienten der Nebenprodukte der Reaktion aus dem rechten Glied und der Summe Σ_{fL} der stöchiometrischen Koeffizienten aller Reagenzien aus dem linken Reaktionsglied als Exponenten enthält (hier ist $\Sigma_{fD} = s + \underset{.}{s} + t + u + \ddot{u} + v + w + z$ und $\Sigma_{fL} = m + n + p + q + r$).

b. Das Produkt der stöchiometrischen Koeffizienten aller Reagenzien, davon jeder zur eigenen Potenz (dieses Produkt bezeichnet man mit S_{fL}; hier ist $S_{fL} = m^m n^n p^p q^q r^r$).

c. Das Glied $(1 - \beta_f)$ zur Potenz Σ_{fL}, die die Summe aller stöchiometrischen Koeffizienten aus dem linken Reaktionsglied darstellt.

Wenn man diese Bemerkungen verallgemeinert und sie in Gleichung (56) einsetzt, so erhält man:

$$K = \frac{S_{fD} \cdot c^{\Sigma_{fD} + S_{0f} - \Sigma_{fL}} \cdot \beta_f^{\Sigma_{fD} + S_{0f}}}{S_{0f}^{\Sigma_{fD} - \Sigma_{fL}} \cdot S_{fL} \cdot (1 - \beta_f)^{\Sigma_{fL}}} \tag{59}$$

Bezeichnet man mit S_f den stöchiometrischen Bruch:

$$S_f = \frac{S_{fD}}{S_{0f}^{\Sigma_{fD} - \Sigma_{fL}} \cdot S_{fL}} \tag{60}$$

so kann man weiter schreiben:

$$K = \frac{S_f \cdot c^{\Sigma_{fD} + S_{0f} - \Sigma_{fL}} \cdot \beta_f^{\Sigma_{fD} + S_{0f}}}{(1 - \beta_f)^{\Sigma_{fL}}} \tag{61}$$

Daraus erkennt man, daß im Falle einer einfachen Additionsreaktion zwischen zwei Reagenzien, die sich an anderen Gleichgewichten nicht beteiligen und falls alle stöchiometrischen Koeffizienten mit der Einheit gleich sind, das nicht gerade geeignet bezeichnete *„Verdünnungsgesetz" von Ostwald* als Sonderfall noch einmal gefunden wird

$$K = \frac{\beta_f}{(1 - \beta_f)^2 \cdot c} \tag{62}$$

Hier wurde es für die Bildungsreaktion und nicht für die Dissoziation geschrieben (der Dissoziationsgrad wurde in diesem Fall mit $1 - \beta_f$ bezeichnet).

Die Gleichung kann man noch

$$S_f \cdot c^{\Sigma_{fD} + S_{0f} - \Sigma_{fL}} \cdot \beta_f^{\Sigma_{fD} + S_{0f}} - K \cdot (1 - \beta_f)^{\Sigma_{fL}} = 0 \tag{63}$$

schreiben. Nachdem das Glied $(1 - \beta_f)$ zur Potenz Σ_{fL} erhoben wird, hat die Gleichung (63) folgende Form:

$$\begin{aligned} S_f \cdot c^{\Sigma_{fD} + S_{0f} - \Sigma_{fL}} \cdot \beta_f^{\Sigma_{fD} + S_{0f}} - (-1)^{\Sigma_{fL}} \cdot C_{\Sigma_{fL}}^{\Sigma_{fL}} \cdot K \cdot \beta_f^{\Sigma_{fL}} + \cdots + \\ + C_{\Sigma_{fL}}^{3} \cdot K \cdot \beta_f^3 - C_{\Sigma_{fL}}^{2} \cdot K \cdot \beta_f^2 + C_{\Sigma_{fL}}^{1} \cdot K \cdot \beta_f - K = 0 \end{aligned} \tag{64}$$

($C_{\Sigma_{fL}}^{x}$ sind Kombinationen von Σ_{fL} Elementen, zu je x genommen und $x = 1, 2, 3, \ldots, \Sigma_{fL}$).

Der Ausdruck (64) ist eigentlich die allgemeine Gleichung des Bildungsgrades des gegebenen Hauptproduktes (hier $D_\gamma R_\delta$) einer Reaktion. Folglich kann sie in jedwelchen komplexen Substitutions- und Additionsreaktionen angewandt werden und es ist selbstverständlich, daß in jedem konkreten Fall eine vereinfachte Gleichung erhalten wird, welche für den gegebenen Fall spezifisch ist.

In der analytischen Praxis ist es notwendig, die Konzentration eines abhängigen Reagens beim Gleichgewicht der Reaktion (1) (z.B. des Reagens R) als Funktion des Umwandlungsgrades des Hauptreagens zu finden. Wenn man mit Hilfe der Gleichungen (34)–(37) alle Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionspartner, mit Ausnahme der des verfolgten Reaktionspartners ausdrückt, so erhält man nach ihrer Einführung in Formel (2):

$$K = \frac{S_D \cdot {c_0}^{\Sigma_D - S_0 - \Sigma'_L} \cdot \beta^{\Sigma_D}}{S_0^{\Sigma_D - \Sigma'_L} \cdot S'_L \cdot (1-\beta)^{S_0 + \Sigma'_L} \cdot [R]^r} \tag{65}$$

wo:

$\Sigma'_L = \Sigma_L$ – den stöchiometrischen Koeffizienten des ausgedrückten Reagens (66)

und

$$S'_L = \frac{S_L}{\text{den stöchiometrischen Koeffizienten des ausgedrückten Reagens zur eigenen Potenz}} \tag{67}$$

bedeuten und wo die anderen Faktoren denselben Sinn wie oben haben.

Aus Formel (65) kann man die gesuchte Konzentration leicht erhalten:

$$[R] = \sqrt[r]{\frac{S_D \cdot c_0^{\Sigma_D - S_0 - \Sigma'_L} \cdot \beta^{\Sigma_D}}{S_0^{\Sigma_D - \Sigma'_L} \cdot S'_L \cdot (1-\beta)^{S_0 + \Sigma'_L} \cdot K}} \tag{68}$$

Falls verfolgt wird die Gleichgewichtskonzentration eines Reaktionsproduktes beim Gleichgewicht der Reaktion (1) (z.B. des Reaktionsproduktes J) als Funktion des Umwandlungsgrades auszudrücken, kann man durch eine ähnliche Ableitung

$$K = \frac{S'_D \cdot c_0^{\Sigma'_D - S_0 - \Sigma_L} \cdot \beta^{\Sigma'_D} \cdot [J]^z}{S_0^{\Sigma'_D - \Sigma_L} \cdot S_L \cdot (1-\beta)^{S_0 + \Sigma_L}} \tag{69}$$

erhalten, wo:

$\Sigma'_D = \Sigma_D$ – den stöchiometrischen Koeffizienten des ausgedrückten Reaktionsproduktes (70)

und

$$S'_D = \frac{S_D}{\text{den stöchiometrischen Koeffizienten des ausgedrückten Reaktionsproduktes, zur eigenen Potenz}} \tag{71}$$

bedeuten. Berechnet man auch in diesem Falle die gesuchte Konzentration, so ergibt sich:

$$[J] = \sqrt[z]{\frac{S_0^{\Sigma'_D - \Sigma_L} \cdot S_L \cdot (1-\beta)^{S_0 + \Sigma_L} \cdot K}{S'_D \cdot c_0^{\Sigma'_D - S_0 - \Sigma_L} \cdot \beta^{\Sigma'_D}}} \tag{72}$$

In der analytischen Praxis ist es aber notwendig, auch die Konzentration eines abhängigen Reagens (z.B. des Reagens R) oder eines Nebenproduktes (z.B. des Produktes J) beim Gleichgewicht der Reaktion (1) als Funktion des Bildungsgrades des Hauptproduktes der Reaktion zu finden. Wenn man mit Hilfe der Gleichungen (50)—(53) alle Gleichgewichtskonzentrationen der Reagenzien und der Reaktionsprodukte, mit Ausnahme der des verfolgten Reaktionspartners ausdrückt, erhält man nach ihrer Einführung in Formel (2):

$$K = \frac{S_{fD} \cdot c^{\Sigma_{fD} + S_{0f} - \Sigma'_{fL}} \cdot \beta_f^{\Sigma_{fD} + S_{0f}}}{S_{0f}^{\Sigma_{fD} - \Sigma'_{fL}} \cdot S'_{fL} \cdot (1 - \beta_f)^{\Sigma'_{fL}} \cdot [R]^r} \tag{73}$$

und:

$$K = \frac{S'_{fD} \cdot c^{\Sigma'_{fD} + S_{0f} - \Sigma_{fL}} \cdot \beta_f^{\Sigma'_{fD} + S_{0f}} \cdot [J]^z}{S_{0f}^{\Sigma'_{fD} - \Sigma_{fL}} \cdot S_{fL} \cdot (1 - \beta_f)^{\Sigma_{fL}}} \tag{74}$$

wo:

$\Sigma'_{fL} = \Sigma_{fL}$ — den stöchiometrischen Koeffizienten des ausgedrückten Reagens (75)

$\Sigma'_{fD} = \Sigma_{fD}$ — den stöchiometrischen Koeffizienten des ausgedrückten Reaktionsproduktes (76)

$$S'_{fL} \quad \frac{S_{fL}}{\text{den stöchiometrischen Koeffizienten des ausgedrückten Reagens zur eigenen Potenz}} \tag{77}$$

$$S'_{fD} = \frac{S_{fD}}{\text{den stöchiometrischen Koeffizienten des ausgedrückten Reaktionsproduktes, zur eigenen Potenz}} \tag{78}$$

bedeuten und wo die anderen Faktoren denselben Sinn wie oben haben.

Aus den Formeln (73) und (74) kann man die gesuchte Konzentration leicht erhalten:

$$[R] = \sqrt[r]{\frac{S_{fD} \cdot c^{\Sigma_{fD} + S_{0f} - \Sigma'_{fL}} \cdot \beta_f^{\Sigma_{fD} + S_{0f}}}{S_{0f}^{\Sigma_{fD} - \Sigma'_{fL}} \cdot S'_{fL} \cdot (1 - \beta_f)^{\Sigma'_{fL}} \cdot K}} \tag{79}$$

und:

$$[J] = \sqrt[z]{\frac{S_{0f}^{\Sigma'_{fD} - \Sigma_{fL}} \cdot S_{fL} \cdot (1 - \beta_f)^{\Sigma_{fL}} \cdot K}{S'_{fD} \cdot c^{\Sigma'_{fD} + S_{0f} - \Sigma_{fL}} \cdot \beta_f^{\Sigma'_{fD} + S_{0f}}}} \tag{80}$$

Die allgemeinen Formeln, die hier oben abgeleitet werden, können für alle Arten chemischer Reaktionen der analytischen Chemie erfolgreich angewendet werden. Die einfachsten sind[1]:

I. DIE SUBSTITUTIONSREAKTIONEN :

a. mit einem Reagens, das sich an anderen Gleichgewichten nicht beteiligt [2] :

$$m P_p Q_q + r R \rightleftharpoons n P_t R_v + mq Q \tag{81}$$

b. mit einem Reagens, das sich an einem Vorgleichgewicht beteiligt [3] :

$$m P_p Q_q + r R_u S_s \rightleftharpoons n P_t R_v + mq Q + rs S \tag{82}$$

c. Doppelsubstitution [4] :

$$m P_p Q_q + r R_u S_s \rightleftharpoons n P_t R_v + w Q_a S_b \tag{83}$$

II. DIE ADDITIONSREAKTIONEN ZWISCHEN :

a. an anderen Gleichgewichten nicht teilnehmenden Reagenzien [5] :

$$p P + r R \rightleftharpoons u P_t R_v \tag{84}$$

b. an anderen Gleichgewichten beteiligten und nicht beteiligten Reagenzien [6] :

$$m P_a Q_b + r R \rightleftharpoons s P_d Q_e R_f \tag{85}$$

c. an anderen Gleichgewichten beteiligten Reagenzien [7] :

$$m P_a Q_b + r R_e S_f \rightleftharpoons s P_g Q_h R_i S_j \tag{86}$$

III. DIE HYDROLYSEREAKTIONEN DER :

a. Kationen :

$$m H_2O + r M^{x+} \rightleftharpoons n M_t(OH)_v^{(rx-m)+} + m H^+ \tag{87}$$

b. Anionen :

$$m H_2O + r X^{x-} \rightleftharpoons n M_t X_v^{(rx-m)-} + m HO^- \tag{88}$$

c. doppelt hydrolysierten Teilchen [15] :

$$t H_2O + u B_s A_r \rightleftharpoons v H_j A + w B_m(OH)_t \tag{89}$$

IV. SAURE UND BASISCHE ZERFALLSREAKTIONEN DER KOMPLEXONATE [1] :

$$m M_p Z_q + r H^+ \rightleftharpoons o H_z Z + mp M^{q+} \tag{90}$$

$$m M_p Z_q + r HO^- \rightleftharpoons n M_t(OH)_v^{(qt-v)+} + mq Z^{p-} \tag{91}$$

$$m M_p L_q + r Z^{t-} \rightleftharpoons n M_t Z_v + mq L^{p-} \tag{92}$$

---

[15] I. Crişan und C. Liteanu, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **9**, *1*, 69 (1964); *Chem. Abstr.*, **61**, 14 173 c (1964).

V. ANDERE REAKTIONEN :

a. Die teilweise Neutralisation der schwachen Säuren und Basen mit starken Basen und Säuren :

$$m\,\mathrm{H}_h A + r\,\mathrm{HO}^- \rightleftharpoons s\,\mathrm{H}_{h-r}A^{x-} + r\,\mathrm{H_2O} \tag{93}$$

$$m\,B(\mathrm{OH})_b + r\,\mathrm{H}^+ \rightleftharpoons s\,B(\mathrm{OH})_i^{y+} + r\,\mathrm{H_2O} \tag{94}$$

b. Die Neutralisation der Hydroxikomplexonate :

$$m\,M(\mathrm{OH})_i Z + r\,\mathrm{H}^+ \rightleftharpoons m\,MZ + t\,\mathrm{H_2O} \tag{95}$$

c. Die Bildung einiger Komplexonate aus anderen komplexen Verbindungen, z.B. :

$$\begin{aligned}\mathrm{Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6^+} + 3\,\mathrm{H_2Y^{2-}} \rightleftharpoons{}& 3\,\mathrm{FeY^-} + 2\,\mathrm{CH_3COOH} + \\ &+ 2\,\mathrm{H_2O} + 4\,\mathrm{CH_3COO^-}\end{aligned} \tag{96}$$

(Y^{4-} ist hier das Anion der Äthylendiamintetraessigsäure).

Wendet man die Formel (68) bei der Reaktion (96) an, so erhält man :

$$[\mathrm{H_2Y^{2-}}] = \sqrt[3]{\frac{3^3 \cdot 2^2 \cdot 2^2 \cdot 4^4 \cdot c_0^{11-1} \cdot \beta^{11} \cdot K_{\mathrm{Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6^+}} \cdot K^3_{\mathrm{H_2Y^{2-}}}}{(1-\beta) \cdot K^3_{\mathrm{FeY^-}} \cdot K^2_{\mathrm{CH_3COOH}} \cdot K^2_{\mathrm{H_2O}}}} \tag{97}$$

beziehungsweise :

$$[\mathrm{H_2Y^{2-}}] = \sqrt[3]{\frac{10^{5,578} \cdot c_0^{10} \cdot \beta^{11} \cdot K_{\mathrm{Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6^+}} \cdot K^3_{\mathrm{H_2Y^{2-}}}}{(1-\beta) \cdot K^3_{\mathrm{FeY^-}} \cdot K^2_{\mathrm{CH_3COOH}} \cdot K^2_{\mathrm{H_2O}}}} \tag{98}$$

Wenn man alle notwendigen Rechnungen mit Hilfe folgender Konstanten :

$$K_{\mathrm{Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6^+}} = 10^{19,778},^{16} \quad K_{\mathrm{H_2Y^{2-}}} = 10^{16,42},^{17}$$

$$K_{\mathrm{FeY^-}} = 10^{25,1},^{11} \quad K_{\mathrm{CH_3COOH}} = 10^{4,76},^{18} \quad \text{und} \quad K_{\mathrm{H_2O}} = 10^{15,7},^{19}$$

ausführt, erhält man für $\beta = 0,99$ und $\beta = 0,999$ die Werte aus Tabelle 1.

Tabelle 1

c_0	β	
	0,99	0,999
10^{-1}	$10^{-16,53}$	$10^{-16,20}$
10^{-2}	$10^{-19,87}$	$10^{-19,53}$
10^{-3}	$10^{-23,20}$	$10^{-22,87}$

---

[16] D. D. PERRIN, *Analyt. Chem.*, **31**, 1181 (1959).

[17] G. SCHWARZENBACH und H. ACKERMANN, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1798 (1947).

[18] I. M. KOLTHOFF und V. A. STENGER, „Obiomnyi Analiz'', Bd. I., Gosudarstvennoe nautchno-tekhnitcheskoe izdatelstvo khimitcheskoi literatury, Moskau, Leningrad, 1950, S. 313.

[19] F. ALBERT, A. IANU und V. MĂRCULEŢIU, „Tabele chimice în practica analitică'', Editura Tehnică, Bukarest, 1965, S. 201.

Die Werte in Tabelle 1 zeigen, daß beim stöchiometrischen Gleichgewicht der Reaktion (96) die Gleichgewichtskonzentrationen des Komplexons III äußerst klein ist, daß also das ganze Komplexon III praktisch verbraucht wurde, folglich kann während der komplexonometrischen Titration des Fe^{3+} die Pufferung der Lösung mit Natriumacetat oder mit Essigsäure gemacht werden, weil das basische Eisen(III)acetat das sich bildet, ganz in FeY^- übergeht und folglich bei der Analyse keine Fehler auftreten können.

Bemerkung. Im Falle der unstöchiometrischen (verschobenen) Gleichgewichte der Reaktion (I) muß man die analytischen Konzentrationen der Reaktionspartner in Betracht nehmen und es ist selbstverständlich, daß die Formeln etwas komplizierter sein werden, so wie es aus den nächsten Studien hervorgehen wird.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 819–833 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 835 – 838 (1967)

ON THE EXISTENCE, STRUCTURE AND PROPERTIES OF RADON COMPOUNDS

I. J. VASILESCU

"Colorom" Chemical Works, Codlea-Braşov

Received March 17, 1966

The heats of formation of radon chloride and fluorides were estimated according to a method worked out by Pitzer. The following values were calculated: $\Delta H_{RnCl_2} = -7.6$ kcal/mole, $\Delta H_{RnF_2} = -75$ kcal/mole, and $\Delta H_{RnF_4} = -86$ kcal/mole. The structure and some physico-chemical properties of these compounds and other potential radon compounds are discussed.

No radon valence compounds of a rigourously established composition are yet known. A fluoride of unknown composition, slightly volatile and remarkably stable has been described, [1] for the formation of which there are definite proofs and still unverified clues [2] to the existence of a radon hexa-fluoride.

Because of experimental difficulties, caused by the radioactivity of radon no other attempts to isolate definite chemical compounds of radon are known for the time being, but there are reasons to suppose that this element must form relatively numerous compounds which compared to the compounds of the rare gases of the same group have a higher stability. A significant calculation, [3] by the method of molecular orbitals, forsees the existence and stability of radon di- and tetra-fluoride.

In the present paper the formation enthalpy and relative stability of radon chloride and fluorides is approximated by means of a method developed by Pitzer [4] utilising the data known for interhalogenes and xenon compounds, to the respective compounds of which it shows pregnant structural similitudes.

As the ionization potential [5] of radon (determined by spectroscopic data) of 10.69 eV is generally lower than the ionization potential values of halogenes, (Cl = 13.01, Br = 11.84, I = 10.44 eV), as for the corresponding values of Kr and X (respectivelly 14.00 eV and 12.13 eV), it follows that radon fluorides are exothermal compounds thermodynamically stable in normal conditions.

---

[1] P. R. Fields, L. Stein and M. H. Zirin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 4164 (1962).

[2] R. D. Peackock and J. H. Holloway, *Sci. Progr.*, **52**, 42 (1964).

[3] J. H. Waters and H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 825 (1963).

[4] K. S. Pitzer, *Science*, (Washington), **139**, 414 (1963).

[5] H. Remy, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", Bd. I, 11. Aufl., Akad. Verlag, Geest & Portig K. G. Leipzig, 1960, p. 140.

The formation energy of a molecule of $F-X_b-F$ is approximately :

$$\Delta E_b = \Delta E_a + \Delta I_{a,b} \qquad (1)$$

in which $\Delta I_{a,b} = I(X_b) - I(X_a)$ is the difference between the ionization potential of the central atoms, and ΔE_a can be the formation energy of a rare gas halide, or the formation enthalpy of a halide of BrF_3, BrF_5, etc. type of the simple interhalogenes.

The values calculated for the formation energy of RnF_2 are shown in table 1.

Table 1

Formation heat of radon fluoride

Reference compound (F-X*a*-F)	Formation energy ΔE_a (kcal or eV)	Literature	Difference of ionization potentials (ΔIa, *b*, eV)	ΔH_{RnF_2} calculated (kcal/mole)
ClF_3	−1.1 eV	6	2.32	−78.8
BrF_3	−2.1 eV	6	1.1	−74.9
XeF_2	−37 ± 10 kcal/mole	7	1.44	−70.2 ± 10
XeF_2	−40−45 kcal/mole	8	1.44	−75.0−78

Taking into account the different reference compounds and inherent experimental errors which influence the data utilised in the calculation, the agreement of the calculated amounts is very satisfactory, thus confirming the accuracy of the approximation. From the calculated values one can predict for RnF_2 a formation heat of approximately − 75 kcal/mole. The relatively high value in regard of the formation energies of the other rare gases fluorides, is explained by the participation of some resonance structures of following type :

$$F^{-}Rn—F \longleftrightarrow F—RnF^{-}$$

corresponding to an intermediary distribution of the electrons between the two limit structures*) as a result of the considerable shifting of the negative charge on the terminal atoms. The fact that the radon atom's polarisation is higher, as compared to that of the rare gas atoms preceding it, gives a supplementary stability to the RnF_2 molecule.

The formation heat[9] of xenon tetra-fluoride is $\Delta H_{XeF_4} = -50$ kcal/mole or according to Svec and Flesch, [7] from the analysis of mass spectra

---

*) Such a shifting is proved by studies of nuclear quadripolar resonance for interhalogenes. As the fluor nuclei has no quadrupole moment, this method cannot be applied to fluorides, but in this case too a similiar shifting is admitted. See J. Jortner, E. G. Wilson and S. A. Rice, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 814 (1963).

[6] E. H. Wigenga, E. E. Havinga and K. H. Boswijk, *Advances in Inorg. Chemistry and Radiochemistry*, **3**, 133 (1961), Academic Press, Inc. N. Y., 1961.

[7] H. J. Svec and G. D. Flesch, *Science* (Washington), **142**, 954 (1963).

[8] R. Hoppe, *Angew. Chem.*, **76**, 461 (1964).

[9] R. S. Gunn and S. M. Williamson, *Science*, **140**, 177 (1963).

$\Delta X_{XeF_4} = -53 \pm 5$ kcal/mole. With these values one calculates from equation (1) $\Delta H_{RnF_4} = -85$ kcal/mole and respectively $\Delta H_{RnF_4} = -88 \pm 5$ kcal/mole.

The method employed forcasts thus an increasing stability of radon fluorides, intuitively expected with the increase of the atomic number of the rare gas.

In regard of the higher stability of radon fluorides the appearance of a superior fluoride, for instance RnF_6 is nearly certain.

The existence of some radon fluorides with odd number of fluor atoms, having formulas of RnF, RnF_3, RnF_5 or RnF_7 is less probable, as in the vast material accumulated in inorganic chemistry, the appearance of compounds with an odd number of electrons is very unfrequent. RnF, monofluoride, analogous to the xenon monofluoride, should possess an unpaired electron which would be stressed by electronic spin resonance measurements. In normal conditions the inferior fluorides and RnF_4 shall be solid substances, crystalline, colourless, diamagnetic, with low volatility, but sublimable. Superior fluorides, more volatile, must be gaseous at normal temperature. Radon difluoride will have an ionic structure and high sublimation heat. In non-polar solvents, RnF_2 must dissociate according to the following diagram :

$$RnF_2 = RnF^+ + F^-$$

Radon fluorides shall probably be partially solved in anhydrous HF.

Spatial orientation of orbital functions in RnF_2 and RnF_4 molecules result through a hybridization of sp^3d type and respectively sp^3d^2. To the orbital symmetry of sp^3d and sp^3d^2 type corresponds a symmetric linear structure, and respectively a plane square structure (figure 1). The geometry of the molecule of an eventual radon hexafluoride shall be determined by a hybridization of the sp^3d^3 type.

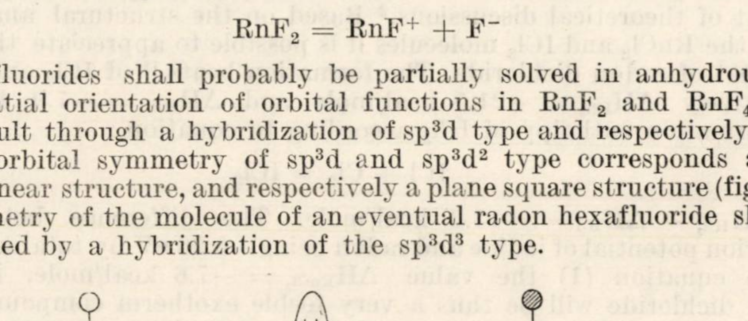


Fig. 1. — Spatial orientation of orbital functions in the di, tetra and oxy-radon tetrafluoride molecule.

OTHER RADON COMPOUNDS

It may be supposed that a research by suitable physical methods, especially mass spectroscopy, will evidence in fluor and radon mixtures, in presence of oxygen traces, besides ions or metastable molecule fragments of the RnF, RnF_2, RnF_5 RnO_2^+ form, radon oxyfluorides of the general form RnOFn (n = 2.4). The spatial orientation of orbital function in the

$RnOF_4$ molecule is represented in figure 1. The sp^3d^2 hybridization requires a tetragonal-pyramidal geometry for the oxytetrafluoride molecule. The IR and Raman spectra of $RnOF_4$ must be analogous to the vibration spectra of BrF_5, IF^5 and $XeOF_4$. The formation of the radon oxides must also be in close correlation to the ionisation potential of the central atom and is attested by an often mentioned empirical finding, according to which the fluorides and isoelectronic oxides have generally near dissociations energies of the bonds. The formation of oxides being probably still favoured by the increase of the polarizability of the rare gas, one foresees, a priori, compounds of the formula RnO (isoelectronic with diatomic halogene fluorides), RnO_2 or RnO_3 colourless crystalline compounds, to be prepared by indirect methods.

Among radon acids the existence of perradonic acid is plausible to be isolated as sodium or silver salts of $Na_4(Ag_4)$ RnO_6 form, in which radon is apparently octovalent. The UV and IR spectra must be very similar to those of periodate IO_6^{5-} and perxenate XeO_6^{4-} ions. The existence of these compounds has been foreseen in the case of xenon by Pauling,[10] since 1933, by comparing the limits between the ratios of ionic rays which can ensure the stability of the compound formed.

Finally the existence of a radon chloride, $RnCl_2$ or $RnCl_4$, was not left out of theoretical discussions.[3] Based on the structural analogy between the $RnCl_2$ and ICl_3 molecules it is possible to appreciate the formation heat of radon dichloride. The formation heats [11] of ICl_3 and ICl are respectively $\Delta H_{ICl_3} = -21.5$ kcal/mole and $\Delta H_{ICl} = -7.9$ kcal/mole. The formation enthalpy of ICl_3 according to equation :

$$ICl + Cl_2 = ICl_3$$

is : $\Delta H_{ICl_3} - \Delta H_{ICl} = -13.6$ kcal/mole. The difference between the ionization potential of iodine and radon being -0.26 eV by totaling according to equation (1) the value $\Delta H_{RnCl_2} = -7.6$ kcal/mole, is found. Radon dichloride will be thus a very feeble exotherm compound placed at the limit of thermodynamic stability. In normal temperature and pressure conditions $RnCl_2$ will decompose into its elements but its preparation will probably proceed by analogy with cryptonfluorides which are endothermal, under the action of electric discharges at low temperatures.

---

[10] L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 1895 (1933).

[11] H. REMY, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", vol. I, p. 957.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 839 – 843 (1967)

THE PAPER CHROMATOGRAPHY OF INORGANIC SUBSTANCES. IV*

THE R_F-VALUES OF INORGANIC IONS IN n-PROPANOL-HCl MIXTURES

T. NĂŞCUŢIU

Institute for Atomic Physics
P.O. Box 35, Bucharest

Received November 30, 1966

The R_F-values of 60 inorganic ions were determined by using the ascending technique on a Whatman No 1 chromatographic paper and (1 : 1) n-propanol-1N, 2N, 4N, 6N, 8N and 10 N HCl mixtures. The obtained R_F-values were listed according to the position of elements in groups of the periodic system as well as the migration rates of the studied ions. The studied solvents, especially those having a high HCl concentration give an efficient separation of a great number of the studied ions.

In carrying on the research concerning the determination of the R_F-values of a great number of inorganic ions we have next studied the change of these R_F-values in (1 : 1) n-propanol-1N, 2N, 4N, 6N, 8N and 10N HCl mixtures used as solvents. The solvent 12N in hydrochloric acid was left out since it affects the mechanical resistance of the chromatographic paper, which by folding becomes friable.

The n-propanol was little used for separating the inorganic ions. [1] Among the studies dealing with n-propanol as a solvent we can cite G. Sommer's paper [2] reporting the R_F-values of 25 ordinary ions a solvent consisting of n-propanol, HCl and water (80 : 10 : 10).

EXPERIMENTAL

Redistilled "UCB" n-propyl alcohol for chromatographic purposes and "Reactivul" HCl *p. a.* were used.

The solutions to be spotted were prepared by dissolving the corresponding chlorides or alkaline salts in 1N HCl. The substances having a tendency towards hydrolysis were dissolved in 6N HCl.

---

* Part III of this study appeared in *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 989 (1965).

[1] T. NĂŞCUŢIU, "Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice", Ed. Acad., Bucharest, 1961.

[2] G. SOMMER, *Z. analyt. Chem.*, **147**, 241 (1955).

We used 30 × 30 cm Whatman No 1 sheets on which a starting line at a distance of 3 cm from the edge was drawn. The solutions were spotted at every 2 cm on the starting line. The 60 ions to be studied were spotted on 4 such chromatograms which were simultaneously developed by using the technique described earlier. Three runs for each solvent were carried out, the R_F-values listed in the tables being the average values. The individual errors never exceeded ± 0.02.

The saturation time was 20 hours, and the development time 6 – 9 hours, according to the concentration of HCl. The temperature was 27 ± 2°.

RESULTS

Due to the miscibility of n-propanol with water and HCl solutions of different concentration one expects that n-propanolic solvents will give similar separations as those obtained with ethanolic and methanolic solvents, but different from those obtained with iso-propanol and its superior homologues which form homogeneous mixtures only at high HCl concentration.

Indeed, except only a few cases, the migration order of the studied ions in n-propanolic solvents is the same as that noticed in ethanolic solvents.

The obtained R_F-values are listed in table 1. In order to get a better judgement on the separating efficiencies of the studied solvents in the table 2 is shown the distribution of ions on the chromatogram according to their increasing R_F-values.

Table 1

The R_F-values of some inorganic ions in (1:1) n-propyl alcohol-(1 – 10 N)HCl mixtures

The substances spotted	HCl					
	1N	2N	4N	6N	8N	10N
LiCl	0.73	0.75	0.72	0.64	0.56	0.48
NaCl	0.50	0.49	0.48	0.44	0.34	0.25
KCl	0.44	0.44	0.42	0.37	0.30	0.28
RbCl	0.44	0.44	0.43	0.42	0.33	0.28
CsCl	0.45	0.47	0.49	0.48	0.33	0.34
$CuCl_2$	0.57	0.59	0.58	0.56	0.55	0.55
$AgNO_3$	0,S	0,S	0,S	0,S	0,S	0,S
$H[AuCl_4]$	0.99,T*)	0.99	1	0.98	0.93	0.88
$BeCl_2$	0.75	0.81	0.83	0.74	0.66	0.55
$MgCl_2$	0.64	0.62	0.63	0.53	0.43	0.31
$CaCl_2$	0.54	0.48	0.46	0.40	0.28	0.19
$SrCl_2$	0.44	0.42	0.38	0.27	0.15	0.08
$BaCl_2$	0.36	0.30	0.25	0.15	0.08	0.03
$ZnCl_2$	0.75	0.85	0.95	0.98	0.85	0.74
$CdCl_2$	0.75	0.87	1	0.98	0.92	0.80
$HgCl_2$	0.97, T	0.97	1	0.99	0.92	0.77
$ScCl_3$	0.63	0.65	0.60	0.51	0.37	0.29
YCl_3	0.58	0.55	0.50	0.40	0.27	0.16
$LaCl_3$	0.51	0.53	0.45	0.34	0.20	0.15
$Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$	0.51	0.53	0.45	0.34	0.20	0.15
$PrCl_3$	0.51	0.53	0.45	0.34	0.20	0.15
$SmCl_3$	0.51	0.53	0.46	0.35	0.21	0.16

Table 1 (continued)

The substances spotted	HCl					
	1N	2N	4N	6N	8N	10N
$EuCl_3$	0.51	0.53	0.46	0.35	0.21	0.16
$TbCl_3$	0.53	0.54	0.46	0.36	0.22	0.18
$ErCl_3$	0.55	0.54	0.47	0.37	0.23	0.18
$AlCl_3$	0.64	0.65	0.63	0.53	0.40	0.31
$GaCl_3$	0.66	0.67	0.72	0.83	0.95	0.95
$InCl_3$	0.70	0.69	0.72	0.66	0.57	0.49
$TlCl_3$	0.99	1	1	1	0.98	0.94
$TiCl_4$	—	0.71	0.65	0.61	0.50	0.41
$ZrOCl_2$	0,S	0,S	0,S	0,S	0,S	0.07,ES
$HfOCl_2$	0,S	0,S	0,S	0,S	0,S	0.09,ES
$Th(NO_3)_4$	0.54	0.52	0.42	0.36	0.22	0.12
$SnCl_2$	0.86	0.90	0.99	0.97	0.88	0.75
$(NH_4)_2[SnCl_6]$	0.85	0.90	0.99	0.97	0.87	0.76
$Pb(NO_3)_2$	0.34,T	0.37,ES	0.56,ES	0.53,ES	0.52,ES	0.42,ES
NH_4VO_3	0.63	0.62	0.62	0.54	0.44	0.38
H_3PO_4	0.78	0.82	0.97	0.94	0.83	0.77
Na_2HAsO_4	0.78	0.88	0.96	0.95	0.87	0.77
$SbCl_3$	0.60,ES	0.75	0.95	0.92	0.84	0.75
$SbCl_5$	0.60,ES	0.75	0.95	0.91	0.82	0.74
$BiCl_3$	0.81	0.87	0.94	0.87	0.78	0.62
$CrCl_3$	0.62	0.64	0.66	0.56	0.44	0.32
$(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$	0.49	0.49	0.61	0.68	0.72	0.75
Na_2WO_4	0,S	0,S	0,S	0,S	0,S	0,S
$UO_2(NO_3)_2$	0.62	0.65	0.62	0.54	0.52	0.48
H_2SeO_3	0.71	0.76	0.84	0.80	0.80	0.80
Na_2SeO_4	0.80	0.84	0.97	0.92	0.82	0.80
Na_2TeO_3	0.46	0.51	0.67	0.81	0.82	0.80
H_6TeO_6	0.46	0.52	0.57	0.43	0.39	0.37
$MnCl_2$	0.64	0.65	0.61	0.56	0.46	0.37
$HReO_4$	0.94	0.96	1	0.99	0.91	0.80
$FeCl_3$	0.58	0.63	0.61	—	—	—
$CoCl_2$	0.57	0.63	0.57	0.50	0.42	0.45
$NiCl_2$	0.55	0.56	0.55	0.44	0.39	0.26
$PdCl_2$	0.81	0.89	0.94	0.85	0.77	0.59
K_2OsO_4	0.78	0.84	0.92	0.83	0.80	0.62
$H_2[PtCl_4]$	0.81	0.90	0.93	0.85	0.77	0.60
$H_2[PtCl_6]$	0.82	0.92	0.93	0.87	0.77	0.68

*S = streaks
ES = elongated spot
T = tail

From the two tables the following conclusions can be drawn :

1. — In the solvent 1N in hydrochloric acid, the studied ions tend to distribute in the upper half of the chromatogram. As the concentration of the acid increases, the ions tend to distribute along the whole chromatogram. This behaviour brings the n-propyl alcohol near to its inferior homologues, but makes it different from the iso-propyl and superior alcohols in which the studied ions distribute in the lower half of the chromatogram.

2. — For the ions having great R_F-values (greater than 0.75) the curve, showing the change of R_F-values as a function of the concentration of hydrochloric acid, exhibits a peak for a concentration between 4 and

Table

Migration of some inorganic ions in

R_F	1N	2N	4N
1	↓ Au, Tl^{III}	Au, Tl^{III}	Au, Cd, Hg, Tl^{III}, Sn^{II}, Sn^{IV}, Re
	Hg ↓	Hg	P, Se^{VI}
	Re	Re	Zn, As, Sb^{III}, Sb^{V}, Bi, Pd
		Pt^{IV}	Pt^{II}, Pt^{IV}, Os
0.9		Sn^{II}, Sn^{IV}, Pd, Pt^{II}	
		Cd, As, Bi	
	Sn^{II}, Sn^{IV}	Zn, Se^{VI}, Os	Se^{IV}
	Pt^{IV}	P	Be
0.8	Bi, Se^{VI}, Pd^{II}, Pt^{II}	Be	
	P, As, Os		
	Be, Zn, Cd	Li, Sb^{III}, Sb^{V}, Se^{IV}	
	Li		Li, Ga, In
0.7	In, Se^{IV}	In, Ti	
		Ga	Te^{IV}
	Mg, Al, Ga, Ti, Mn	Sc, Al, Cr, U, Mn	Ti, Cr
	Sc, V, Cr, U	Mg, V, Co, Fe^{III}	Mg, Al, V, U
0.6	Sb^{III}, Sb^{V}	Cu	Sc, Mo, Mn, Fe^{III}
	Cu, Y, Fe^{III}, Co		Cu, Te^{VI}, Co
	Ca, Th, Ni Rh } P.R.	Y, Ni Th, Te^{VI} } P.R.	Ni
0.5	Na, Mo	Na, Mo, Te^{IV}	Cs, Y Na Ca } P.R.
		Cs, Ca	
	K, Rb, Cs, Sr, Te^{IV} Te^{VI}	K, Rb	
		Sr	K, Rb, Th
0.4			
			Sr
	Ba		
0.3		Ba	
			Ba
0.2			
0.1			
0.0	↑ ↑ ↑ ↑ Ag, Zr, Hf, W	↑ ↑ ↑ ↑ Ag, Zr, Hf, W	↑ ↑ ↑ ↑ Ag, Zr, Hf, W

6N HCl. These are the ions having a pronounced tendency towards the chloro-complex formation.

For the ions having R_F-values between 0.65 and 0.50 the peak is shifted towards small concentrations of hydrochloric acid (1 – 2N) so that the ions with small R_F-values (for example Ba^{2+}) get placed on a straight line. Exceptions to this rule are gallium and molybdate ions for which the R_F-values get greater as the concentration in hydrochloric acid increases and antimony ions which exhibit a peak between 4 and 6N HCl.

3. – The n-propanolic solvents do not give a satisfactory separation of alkali metals, except Li-Na, but can separate the elements Be-Mg-Ca-Sr-Ba (6N HCl). A good separation was obtained for the elements

2

(1 : 1) n-propyl alcohol-(1–10N) HCl mixtures

6N	8N	10N	R_F
Hg, Tl^{III}, Re			1
Au, Zn, Cd, Sn^{II}, Sn^{IV}	Tl^{III}		
P, As	Ga	Ga, Tl^{III}	
Sb^{III}, Se^{VI}	Au, Cd, Hg		
Sb^{V}	Re		0.9
Bi, Pt^{IV}	Sn^{II}, Sn^{IV}, As	Au	
Pt^{II}, Pd	Zn, Sb^{III}		
Ga, Os	P, Sb^{V}, Se^{VI}, Te^{IV}		
Se^{IV}, Te^{IV}	Se^{IV}, Os	Cd, Se^{IV}, Se^{VI}, Te^{IV}, Re	0.8
	Bi, Pd, Pt^{II}, Pt^{IV}	Hg, P, As	
Be		Zn, Sn^{II}, Sn^{IV}, Sb^{III}, Sb^{V}, Mo	
	Mo		
			0.7
Mo		Pt^{IV}	
Li, In	Be		
		Bi, Os	
Ti		Pd, Pt^{II}	0.6
	In		
Cu, V, Cr, U, Mn	Li, Cu	Cu, Be	
Mg, Al	U		
Sc, Co	Ti	In	0.5
Cs		Li, U	
Na, Ni	V, Cr, Mn	Co	
Rb, Te^{VI}	Mg, Co		
Ca, Y	Al, Te^{VI}, Ni	Ti	0.4
K P.R.	Sc	V, Te^{VI}, Mn	
Th	Na	Cs	
	Rb, Cs	Cr	
	K	Mg, Sc, Al	0.3
Sr	Ca, Y	Rb	
		Na, Ni	
	Th	K	
	P.R.	Ca	0.2
		P.R.	
Ba	Sr	Y	
		Th	
			0.1
	Ba	Sr	
		Ba	
↑ ↑ ↑ ↑ Ag, Zr, Hf, W	↑ ↑ ↑ ↑ Ag, Zr, Hf, W	↑ ↑ ↑ ↑ Ag, Zr, Hf, W	0.0

of ammonium sulphide group as for example: Be-Al (8-10N HCl), Al-Ga-(Tl^{III})-In(6-10N HCl), Zn-Ga(2-4N HCl), U-R.E. (Th) (8-10N HCl), Sc-R.E. (8N HCl), Co-Ni(10N HCl). In exchange the studied solvents do not separate satisfactorily the elements: Ti, V, Mn, Cr, Al and Sc, Y, La (similar behaviour to that of the inferior alcohol solvents).

In the hydrogen sulphide group can be separated the elements: Cd-Hg-Pb(4N HCl), Hg-Bi-Cu(Pb)(1N HCl), Cd-Cu(4-10N HCl), Sn^{II}(Sn^{IV})-Sb^{III}(Sb^{V})(1N HCl); As^{V} can be isolated of Sb^{V} but not of Sn^{IV}.

The solvents 1-2N in hydrochloric acid can separate Re, Mo and W, the last element having the tendency to form spots with streaks as the concentration of HCl increases.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 845 – 851 (1967)

THE PAPER CHROMATOGRAPHY OF INORGANIC SUBSTANCES. V

THE R_F-VALUES OF SEVERAL INORGANIC IONS IN T-BUTYL ALCOHOL-HYDROCHLORIC ACID SOLVENTS

T. NĂŞCUŢIU

Institute for Atomic Physics
P.O. Box 35, Bucharest

Received November 30, 1966

The R_F-values of 60 inorganic ions in solvents consisting of t-butyl alcohol and 1N, 2N, 4N, 6N, 8N, 10N and 12N hydrochloric acid (1 : 1) and t-butyl alcohol and 6N or 8N hydrochloric acid (2 : 1) were determined. The effectiveness of these solvents was compared with that of n-butyl and iso-butyl alcohol solvents.

After having carried studies concerning the change of the R_F-values of a great number of inorganic ions in solvents consisting of n-butyl alcohol and 1–12N hydrochloric acid (1 : 1) [1] and iso-butyl alcohol and 1–12N hydrochloric acid (1 : 1) [2] it seemed to us interesting to investigate the behaviour of the same ions in t-butyl alcohol-hydrochloric acid solvents.

Contrary to the two other butyl alcohols, the t-butyl alcohol is miscible with water. Therefore one expects a different behaviour of the studied ions in t-butyl alcohol solvents.

EXPERIMENTAL

The development of chromatograms was carried out by an ascending technique in a Cropa No 001–1–2 chromatographic box, the bottom of which was filled up with the saturating solution. On the bottom of this box there was also a cylindrical glass flask, 27 cm in diameter, into which four rolled chromatograms were placed in a vertical position. We used 30 × 30 cm sheets of Whatman No 1 chromatographic paper. The solutions to be studied were spotted at every 2 cm on a starting line drawn at 3 cm from the edge of the chromatogram. After spotting the solutions, the chromatograms were air dried for about 1 hour, then left in the chromatographic box for at least 8 hours for equilibrating and afterwards was introduced the solvent (350 ml for each series of chromatograms). After the solvent has run a distance of 20 cm from the starting line (20 – 30 h, according to the composition of the solvent

---

[1] R. G. Carvalho, *Analyt. Chim. Acta*, **16**, 555 (1957).

[2] T. Năşcuţiu, *Studii şi cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **19**, 719 (1961).

Table 1

R_F**-values of several inorganic ions in t-butyl alcohol-(1–8N)HCl (1 : 1)·**

The substances spotted	HCl				
	1N	2N	4N	6N	8N
LiCl	0.90	0.90	0.88	0.78	0.68
NaCl	0.75	0.72	0.64	0.49	0.37
KCl	0.68	0.59	0.52	0.40	0.29
RbCl	0.65	0.58	0.51	0.38	0.29
CsCl	0.66	0.60	0.55	0.46	0.36
$CuCl_2$	0.72	0.70	0.62	0.50	0.40
$AgNO_3$	0.00	0,S*)	0,S	0,S	0,S
$H[AuCl_4]$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
$BeCl_2$	0.89	0.90	0.83	0.74	0.61
$MgCl_2$	0.84	0.77	0.71	0.57	0.40
$CaCl_2$	0.78	0.69	0.57	0.43	0.30
$SrCl_2$	0.67	0.59	0.45	0.29	0.17
$BaCl_2$	0.56	0.45	0.33	0.20	0.12
$ZnCl_2$	0.83	0.91	0.95	0.94	0.87
$CdCl_2$	0.78	0.90	0.95	0.95	0.88
$HgCl_2$	0.92	1.00	1.00	1.00	1.00
$ScCl_3$	0.82	0.78	0.64	0.50	0.37
YCl_3	0.77	0.70	0.55	0.40	0.28
$LaCl_3$	0.70	0.63	0.50	0.34	0.23
$Ce(NO_3)_4 . 2NH_4NO_3$	0.71	0.65	0.50	0.33	0.22
$YbCl_3$	0.75	0.70	0.51	0.37	0.25
$AlCl_3$	0.84	0.80	0.74	0.58	0.39
$GaCl_3$	0.84	0.79	0.72	0.75	0.83
$InCl_3$	0.76	0.73	0.66	0.53	0.43
$TlCl_3$	0.97	1.00	1.00	1.00	1.00
$TlCl_4$	0.84	0.78	0.68	0.56	0.43
$ZrOCl_2$	0,S	0,S	0,S	0.30,T	0.20,T
$HfOCl_2$	0,S	0,S	0,S	0.31,T	0,20,T
$Th(NO_3)_4$	0.77	0.67	0.56	0.35	0.20
$SnCl_2$	0.79	0.84	0.86	0.84	0.77
$(NH_4)_2[SnCl_6]$	0.79	0.84	0.86	0.84	0.77
$Pb(NO_3)_2$	0,S	ES	0.49, ES	0.50, ES	0.52,ES
NH_4VO_3	0.80	0.73	0.65	0.52	0.39
H_3PO_4	0.93	0.94	0.94	0.90	0.87
Na_2HAsO_4	0.89	0.94	0.94	0.90	0.87
$SbCl_3$	0.60	0.74	0.82	0.83	0.77
$SbCl_5$	0.60	0.74	0.82	0.83	0.77
$BiCl_3$	0.79	0.88	0.84	0.80	0.71
$CrCl_3$	0.77	0.74	0.62	0.47	0.36
$(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$	0.48	0.45	0.46	0.52	0.63
Na_2WO_4	0,S	0,S	0,S	0,S	0,S
$UO_2(NO_3)_2$	0.72	0.68	0.57	0.44	0.35
H_2SeO_3	0.74	0.74	0.72	0.74	0.76
Na_2SeO_4	0.93	0.97	0.93	0.92	0.92
Na_2TeO_3	0.60	0.56	0.54	0.62	0.70
H_6TeO_6	0.66	0.62	0.54	0.45	0.47
$MnCl_2$	0.77	0.73	0.64	0.50	0.37
$HReO_4$	0.94	0.97	1.00	1.00	0.96
$FeCl_3$	0.73	0.70	0.60	0.47	0.36
$CoCl_2$	0.73	0.70	0.61	0.45	0.36
$NiCl_2$	0.73	0.69	0.61	0.45	0.33
$H_2[PtCl_4]$	0.85	0.87	0.86	0.80	0.68
$H_2[PtCl_6]$	0.85	0.88	0.86	0.80	0.68
$PdCl_2$	0.85	0.87	0.86	0.79	0.68
K_2OsO_4	0.85	0.89	0.85	0.77	0.72

*) S = streaks
ES = elongated spot
T = tail

used) the chromatograms were air dried and then sprayed by the solution of the proper reagent or when dealing with radioactive substances the distribution of the radioactivity along the chromatograms was measured. The runs were carried out at room temperature 24 ± 3°.

The following solvents and reagents were used : "UCB" chromatographic grade t-butyl alcohol, "Reactivul" analytical *p.a.* acid and chlorides, nitrates or different alkaline salts dissolved in 1N HCl. The substances having a tendency towards hydrolysis were dissolved in 6N HCl. The concentration of the solutions to be spotted was about 0.1N.

As in the other studies of this series for each solvent were carried out 2—3 runs, the R_F-values listed in the tables being average values. The individual errors did not exceed ±0.02.

EXPERIMENTAL RESULTS

The t-butyl alcohol forms homogeneous mixture with 1—8N HCl in a ratio of 1 :1, but two phases with 10N and 12N HCl.

In table 1 there are listed the R_F-values obtained when using solvents consisting of t-butyl alcohol and 1—8N HCl. In order to get a better judgement of the separation possibilities in table 2 is given the distribution of the studied ions according to their R_F-values.

In these tables one notices a lowering of the R_F-values with the increasing concentration of the hydrochloric acid. Exceptions to this rule are only the ions with a strong tendency towards the complex chloride formation like Tl^{3+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, AsO_4^{3-}, ReO_4^- which migrate almost together with the solvent front. For the ions situated in the left half of the periodic system this lowering of the R_F-values is almost linear, while for the ions of the right half a peak between 4N and 6N HCl was noticed. A peculiar behaviour have gallium and tellurium exhibiting a minimum in the solvents 6N and respectively 4N in hydrochloric acid.

From the point of view of their separation possibilities the best are the solvents, 6N and 8N in hydrochloric acid. In these solvents, especially in the last one, the ions are distributed along the whole chromatogram. Unfortunately the t-butyl alcohol solvents separate generally the same ions that can also be separated by the alcohols studied earlier. Except for the miscibility of the phases this alcohol does not exhibit any other special qualities.

The elements of the alkaline metals group have R_F-values close enough and therefore cannot be separated, except for the lithium which is well distanced from the sodium. The solvent, 4N in hydrochloric acid, isolates well enough the ions of the ammonium carbonate group. Good separations were obtained in the case of some elements of the ammonium sulphide group as for example : -Be-Al(6N or 8N HCl), Tl^{3+}-Ga-Be-In(Al)(8N HCl) and Be-Ti (6N or 8N HCl). But Ti, Al, V, Mn, Cr, Fe, Co and Ni cannot be separated. In the hydrogen sulphide group can be separated Sn-Sb(1N HCl), Sb-Bi (1N HCl), Cd-Bi-Cu (6N and 8N HCl) and AsO_4^{3-}-Bi(8N HCl).

In the case of solvents 10N and 12N in hydrochloric acid separations were carried out with both the organic and aqueous phases. In the first case the majority of the ions remain on the starting line or hardly migrate forming spots with tails or streaks ; such solvents do not present any

Table

Migration of some inorganic ions in

R_F	1N	2N	4N
1.00	Au	Au, Hg, Tl^{III}	Au, Hg, Tl^{III}, Re
	Tl^{III}	Se^{VI}, Re	
	Re	P, As	Zn, Cd, P, As
	Hg, P, Se^{VI}		Se^{VI}
0.90	Li, Be, As	Li, Be, Zn, Cd, Os	
		Bi, Pt^{II}, Pt^{IV}, Pd	Li
	*)	Sn^{II}, Sn^{IV}	***)
	Zn, Sc		Be, Sb^{III}, Sb^{V}
0.80	Sn^{II}, Sn^{IV}, V, Bi	Al, Ga	
	Ca, Cd, Y, Cr, Th, Mn	Mg, Sc, Ti	
	Na, In, Se^{IV} }	Cr, Sb^{III}, Sb^{V}, Se^{IV}	Al
	Cu, U, Fe^{III}, Co, Ni } P.R	Na, In, V, Mn	Ga, Se^{IV}
0.70		**) }	Mg
	K, Sr	Th, U }	Ti
	Rb, Cs, Te^{VI}	} P.R.	Na, Sc, In, V, Mn
		Te^{VI} }	Cu, Cr
0.60	Sb^{III}, Sb^{V}, Te^{IV}	K, Cs, Sr	Fe^{III}, Co, Ni
		Rb	Ca, U
	Ba	Te^{IV}	
			Cs, Y, Th, Te^{IV}
			K, Te^{VI} }
			$\uparrow$ } P.R.
0.50			Rb, Pb }
	Mo		$\downarrow$
		Ba, Mo	Sr, Mo
0.40			
0.30			Ba
0.20			
0.10			
0.00	Ag, $\overset{\uparrow}{Zr}$, $\overset{\uparrow}{Hf}$, $\overset{\uparrow}{W}$	$\overset{\uparrow}{Ag}$, $\overset{\uparrow}{Zr}$, $\overset{\uparrow}{Hf}$, $\overset{\uparrow}{W}$	$\overset{\uparrow}{Ag}$, $\overset{\uparrow}{Zr}$, $\overset{\uparrow}{Hf}$, $\overset{\uparrow}{W}$

*) Mg, Al, Ga, Ti, Pt^{II}, Pt^{IV}, Pd, Os

**) Cu, Ca, Y, Fe^{III}, Co, Ni

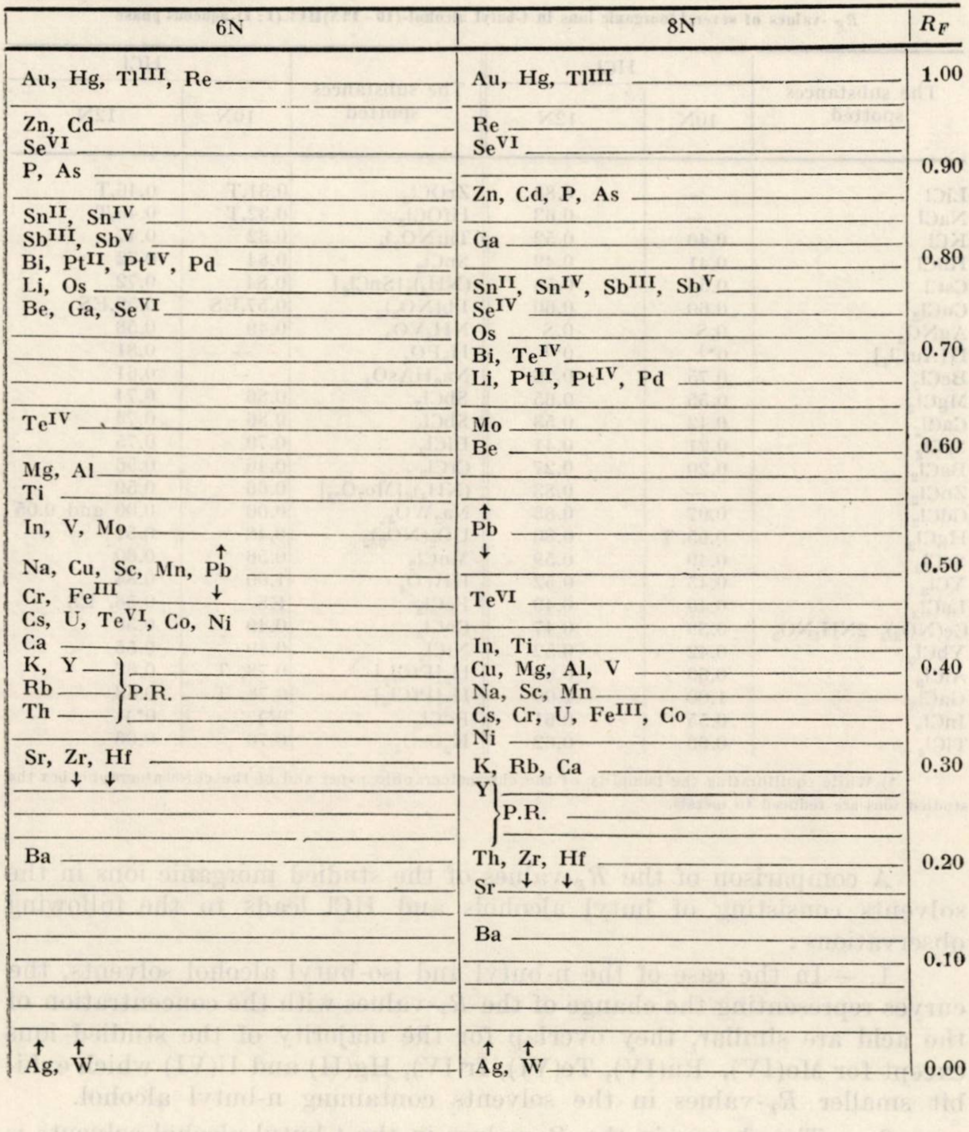
***) Sn^{II}, Sn^{IV}, Bi, Pt^{II}, Pt^{IV}, Pd, Os

analytical interest. In the case of the aqueous phases the R_F-values listed in table 3 were obtained. These R_F-values are greater than those obtained in the solvents 6N and 8N in HCl. The R_F-values obtained in 12N HCl are greater than those obtained in 10N HCl.

Although these solvents give some separation they cannot be recommended since, to isolate the two phases it takes too long a

2

(1:1) t-butil alcohol-HCl 1 – 8N



time (at least 10 hours), and the R_F-values are not reproducible.

The experiments carried out with solvents consisting of t-butyl alcohol and 1N-8N HCl in a ratio of 2 :1 showed that for the majority of ions lower R_F-values were obtained as the alcohol concentration increased. To illustrate it in table 4 are listed the R_F-values obtained in solvents consisting of t-butyl alcohol and 6N and 8N HCl (2 : 1).

Table 3

R_F-values of several inorganic ions in t-butyl alcohol-(10–12N)HCl (1 : 1)-aqueous phase

The substances spotted	HCl		The substances spotted	HCl	
	10N	12N		10N	12N
LiCl	—	0.83	$ZrOCl_2$	0.31,T	0.46,T
NaCl	—	0.63	$HfOCl_2$	0.32,T	0.46,T
KCl	0.40	0.52	$Th(NO_3)_4$	0.32	0.47
RbCl	0.41	0.49	$SnCl_2$	0.84	0.72
CsCl	0.54	0.58	$(NH_4)_2[SnCl_6]$	0.84	0.72
$CuCl_2$	0.60	0.60	$Pb(NO_3)_2$	0.57,ES	0.59,ES
$AgNO_3$	0,S	0,S	NH_4VO_3	0.49	0.58
$H[AuCl_4]$	0*)	0*)	H_3PO_4	—	0.81
$BeCl_2$	0.75	0.76	Na_2HAsO_4	—	0.61
$MgCl_2$	0.55	0.65	$SbCl_3$	0.86	0.74
$CaCl_2$	0.42	0.53	$SbCl_5$	0.86	0.74
$SrCl_2$	0.21	0.41	$BiCl_3$	0.79	0.75
$BaCl_2$	0.20	0.27	$CrCl_3$	0.46	0.56
$ZnCl_2$	—	0.83	$(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$	0.66	0.59
$CdCl_2$	0.97	0.83	Na_2WO_4	0.00	0.00 and 0.05
$HgCl_2$	0.95, T	0.80	$UO_2(NO_3)_2$	0.48	0.51
$ScCl_3$	0.49	0.59	$MnCl_2$	0.56	0.60
YCl_3	0.45	0.52	$HReO_4$	1.00	0.84
$LaCl_3$	0.40	0.49	$FeCl_3$	ES	0.56, ES
$Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$	0.39	0.47	$CoCl_2$	0.49	0.56
$YbCl_3$	0.42	0.52	$NiCl_2$	0.49	0.55
$AlCl_3$	0.60	0.65	$H_2[PtCl_4]$	0.78, T	0.67
$GaCl_3$	1.00	1.00	$H_2[PtCl_6]$	0.78, T	0.68
$InCl_3$	0.55	0.61	$PdCl_2$	0*)	0*)
$TiCl_4$	0.60	0.62	K_2OsO_4	0.76	0.66

*) While equilibrating the humidity of the chromatographic paper and of the chromatographic box the studied ions are reduced to metals.

A comparison of the R_F-values of the studied inorganic ions in the solvents consisting of butyl alcohols and HCl leads to the following observations :

1. — In the case of the n-butyl and iso-butyl alcohol solvents, the curves representing the change of the R_F-values with the concentration of the acid are similar, they overlap for the majority of the studied ions except for Mo(IV), Ru(IV), Te(VI), Ir(IV), Hg(II) and U(VI) which exhibit smaller R_F-values in the solvents containing n-butyl alcohol.

2. — The change in the R_F-values in the t-butyl alcohol solvents is different than that observed in the other two isomer butyl alcohols. In the n-butyl alcohol and iso-butyl alcohol solvents, the R_F-values exhibit a peak between 4N and 6N HCl, while in the t-butyl alcohol solvents a lowering of the R_F-values with the increasing acid concentration is noticed.

3. — In the interval 4—6N HCl, a tendency of getting closer the R_F-values of the majority of the studied ions is noticed for all the three alcohols.

Table 4

The R_F-values of several inorganic ions in t-butyl alcohol-(6–8N) HCl (2 : 1)

The substances spotted	HCl		The substances spotted	HCl	
	6N	8N		6N	8N
LiCl	—	—	$ZrOCl_2$	0.06,ES	0.05,ES
NaCl	—	—	$HfOCl_2$	0.08,ES	0.06,ES
KCl	0.18	0.18	$Th(NO_3)_4$	0.10	0.09
RbCl	0.19	0.20	$SnCl_2$	—	0.95
CsCl	0.23	0.26	$(NH_4)_2[SnCl_6]$	—	0.95
$CuCl_2$	0.33	0.37	$Pb(NO_3)_2$	—	0.36,ES
$AgNO_3$	0,S*)	0,S*)	NH_4VO_3	0.27	0.25
$H[AuCl_4]$	1.00	1.00	Na_2HAsO_4	0.90	0.94
$BeCl_2$	0.56	0.56	$SbCl_3$	0.92	0.95
$MgCl_2$	0.28	0.26	$SbCl_5$	0.93	0.95
$CaCl_2$	0.19	0.16	$BiCl_3$	0.73	0.77
$SrCl_2$	0.09	0.09	$CrCl_3$	0.23	0.20
$BaCl_2$	0.06	0.06	$(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$	0.57	0.63
$ZnCl_2$	0.97	0.95	Na_2WO_4	0,S	0.81,T
$CdCl_2$	1.00	0.98	$UO_2(NO_3)_2$	0.31	0.31
$HgCl_2$	1.00	0.98	H_2SeO_3	—	—
$ScCl_3$	0.21	0.20	Na_2SeO_4	—	—
YCl_3	0.14	0.14	Na_2TeO_3	0.73	0.80
$LaCl_3$	0.12	0.12	H_6TeO_6	0,20,T	0.20
$Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$	0.11	0.11	$MnCl_2$	0.25	0.23
$PrCl_3$	0.10	0.10	$HReO_4$	1.00	1.00
$EuCl_3$	0.12	0.12	$FeCl_3$	0.20, S and 0.93	0.23,ES
$TbCl_3$	0.12	0.12	$CoCl_2$	0.23	0.23
$ErCl_3$	0.12	0.12	$NiCl_2$	0.20	0.19
$YbCl_3$	0.13	0.12	$K_2[RuCl_6]$	0.21	0.17
$AlCl_3$	0.23	0.22	$(NH_4)_3[RhCl_6]$	0.18 and 0.28	0.13 and 0.25
$GaCl_3$	1.00	1.00	$PdCl_2$	0.85,ES	0.74
$InCl_3$	0.39	0.40	K_2OsO_4	0.84	0.80
$TlCl_3$	1.00	1.00	$H_2[PtCl_4]$	0.82,T	0.74
$TiCl_4$	0.33	0.30	$H_2[PtCl_6]$	0.83,T	0.74

*) While equilibrating the humidity of the chromatographic paper and of the chromatographic box the studied ions are reduced to metals.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 853–859 (1967)

THE PAPER CHROMATOGRAPHY OF INORGANIC SUBSTANCES. VI

THE R_F-VALUES OF SEVERAL INORGANIC IONS IN PENTYL ALCOHOLS-HCl SOLVENTS *

T. NĂŞCUŢIU and V. ILIESCU

Institute for Atomic Physics, P.O. Box 35, Bucharest

Received November 30, 1966

The R_F-values of 60 inorganic ions were determined by using the ascending developing technique on Whatman no. 1 chromatographic paper and 1 : 1 mixtures of n-pentyl alcohol-HCl, iso-pentyl alcohol-HCl and t-pentyl alcohol-HCl, the hydrochloric acid concentration extending from 1N up to 10N. The R_F-values have been listed both in order of the atomic numbers of the studied ions and their distribution along the chromatogram.

Pentyl alcohol solvents have little been used in the paper chromatography of inorganic substances. We can cite Lederer's paper[1] reporting the R_F-values of 18 ions in pentyl alcohol-2N HCl solvent, and Sommer's paper[2] reporting on the efficiency of the solvents consisting of pentyl alcohol-HCl-H_2O (80 : 10 : 10) and respectively iso-pentyl alcohol-HCl-H_2O (80 : 10 : 10) for the separation of 25 inorganic ions. The solvent consisting of pentyl alcohol saturated by 4N HCl has been used for the separation of Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} and Tl^{3+}-ions.[3]

In the present study, change of the R_F-values of 60 inorganic ions in solvents consisting of 1 : 1 n-pentyl alcohol-1, 2, 4, 6, 8 and 10N HCl, 1 : 1 iso-pentyl alcohol-4, 6, 8 and 10N HCl and 1 : 1 t-pentyl alcohol-2, 4 and 6N HCl has been investigated.

For the development of chromatograms mixtures of the two components have been used and in the case the components were not miscible only the organic phase was used.

The solvents consisting of iso-pentyl alcohol-1N and 2N HCl and t-pentyl alcohol-1N HCl have been left out, they not presenting any interest from the point of view of their separation efficiency. We have also not used the mixtures of t-pentyl alcohol and 8N and 10N HCl since they form two non-stationary phases in time leading to irreproducible results.

---

* Note V in *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 845 (1967).

[1] M. Lederer, *Analyt. Chim. Acta*, **5**, 185 (1951).

[2] G. Sommer, *Z. analyt. Chem.*, **147**, 241 (1955).

[3] S. Fişel, I. Gabe and M. Poni, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Fil. Iaşi*, **13** (2), 151 (1962).

EXPERIMENTAL

"UCB" n- and iso-pentyl alcohol, "Riedel" t-pentyl alcohol and analytical grade HCl were used. Before using the alcohols have been distilled.

The solution to be spotted was prepared by dissolving the chlorides or alkaline salts in 1N HCl. The substances having a tendency towards the hydrolysis were dissolved in 6N HCl.

We used 30 × 30 cm sheets of Whatman No 1 chromatographic paper. At 3 cm from the edge of the sheet a starting line was drawn and along it at every 2 cm were spotted the solutions of the inorganic substances to be studied. The 60 inorganic ions have been spotted on 4 chromatograms. After spotting, the chromatograms have been left for about 1 hour to get air-dried, then rolled out and set vertically into a cylindrical becker, 27 cm in diameter, lying on the bottom of a Cropa No 0.01 – 1 – 2 chromatographic box. To equilibrate the humidity of the chromatograms and that of the atmosphere inside the chromatographic box, the chromatograms have been left for 8 hours to get saturated. As saturating agent were used both the organic and aqueous phases of the solvent. For each series of runs 300 ml of solvent have been used and the solvent front has been allowed to run for 20 cm from the starting line. The time needed for a run varied according to the acid concentration from 10 to 20 hours in the case of n-pentyl alcohol, from 18 to 22 hours in the case of iso-pentyl alchohol and from 20 to 24 hours in the case of t-pentyl alcohol.

The runs were carried out at room temperature, i.e. 24 ± 2° C. After having been dried the chromatograms have been sprayed with the specific reagents.

For each solvent 2 – 3 runs have been carried out, the R_F-values listed in the tables being the average R_F-values. The individual errors have not exceeded $\pm$ 0.02.

RESULTS

n-Pentyl alcohol-HCl

The mixtures of n-pentyl alcohol and HCl are completely miscible only at acid concentrations greater than 10N.

The obtained R_F-values are listed in table 1. From this table one can notice that at low acid concentrations the organic phase used as a solvent tends to retain the inorganic ions near the starting line, excepting a series of ions exhibiting a strong tendency towards complex-chloride formation. As the concentration in hydrochloric acid increases the studied ions tend to distribute themselves along the whole chromatogram, the solvent 10N in hydrochloric acid exhibiting the greatest separation power (Table 2).

Table 1

The R_F-values of several inorganic ions in n-pentyl alcohol-(1 – 10N) HCl (1 : 1).

The substances spotted	HCl					
	1N	2N	4N	6N	8N	10N
LiCl	0.03	0.03	0.05	0.10	0.17	0.22
NaCl	0.01	0.01	0.02	0.04	0.11	0.16
KCl	0.00	0.00	0.02	0.04	0.13	0.16
RbCl	0.00	0.00	0.02	0.04	0.18	0.20

Table 1 (continued)

The substances spotted	HCl					
	1N	2N	4N	6N	8N	10N
CsCl	0.00	0.01	0.02	0.05	0.22	0.24
$CuCl_2$	0.01	0.03	0.08	0.22	0.40	0.40
$AgNO_3$	0,S*)	0,S	0,S	0,S	0,S	0,S
$H[AuCl_4]$	0.28	0.38	0.50	0.96	0.96	1.00
$BeCl_2$	0.00	0.03	0.10	0.18	0.27	0.30
$MgCl_2$	0.00	0.00	0.01	0.05	0.12	0.16
$CaCl_2$	0.00	0.00	0.00	0.03	0.10	0.13
$SrCl_2$	0.00	0.00	0.00	0.01	0.07	0.07
$BaCl_2$	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.07
$ZnCl_2$	0.18	0.34	0.62	0.72	0.72	0.64
$CdCl_2$	0.08	0.25	0.62	0.79	0.80	0.73
$HgCl_2$	0.60	0.61	0.64	0.83	0.82	0.75
$ScCl_3$	0.00	0.00	0.01	0.04	0.12	0.20
YCl_3	0.00	0.00	0.00	0.02	0.09	0.15
$LaCl_3$	0.00 DS	0.00 DS	0.00 DS	0.01	0.09	0.15
$Ce(NO_3)_4.2NH_4NO_3$	0.00 DS	0.00 DS	0.00 DS	0.01	0.09	0.15
$PrCl_3$	0.00	0.00	0.00	0.01	0.07	0.14
$EuCl_3$	0.00	0.00	0.00	0.01	0.07	0.14
$TbCl_3$	0.00	0.00	0.00	0.01	0.07	0.14
$YbCl_3$	0.00 DS	0.00 DS	0.00 DS	0.02	0.09	0.15
$AlCl_3$	0.00	0.00	0.01	0.04	0.12	0.16
$GaCl_3$	0.01	0.02	0.52	1.00	0.95	0.93
$InCl_3$	0.05 DS	0.10	0.18	0.28	0.34	0.30
$TlCl_3$	0.78	0.78	0.98	1.00	0.97	0.96
$TiCl_4$	0.01	0.02	0.05	0.13	0.27	0.28
$ZrOCl_2$	0.00 DS	0.00 DS	0.00 DS	0.01	0.09	0.12
$HfOCl_2$	0.00 DS	0.00 DS	0.00	0.01	0.09	0.12
$Th(NO_3)_4$	0.00 DS	0.00 DS	0.00	0.01	0.09	0.12
$SnCl_2$	0.18	0.34	0.75	0.88	0.85	0.77
$(NH_4)_2[SnCl_6]$	0.18	0.34	0.75	0.88	0.85	0.77
$Pb(NO_3)_2$	0.00	0.00	0.12 S	0.18 S	0.25 S	0.30
$NH_4(VO_3)$	0.00	0.02	0.05	0.09	0.18	0.20
Na_2HAsO_4	0.26	0.33	0.57	0.74	0.75	0.69
$SbCl_3$	0.21	0.34	0.68	0.82	0.80	0.66
$SbCl_5$	0.21	0.34	0.68	0.82	0.80	0.66
$BiCl_3$	0.25	0.27	0.33	0.41	0.42	0.38
$CrCl_3$	0.00	0.01	0.03	0.06	0.12	0.19
$(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$	0.13 S	0.22	0.53	0.78	0.80	0.74
Na_2WO_4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$UO_2(NO_3)_2$	0.02	0.05	0.12	0.22	0.40	0.40
H_2SeO_3	0.26	0.35	0.55	0.57	0.74	0.80
Na_2SeO_4	0.10 DS	0.18 DS	0.42 DS	0.57	0.74	0.80
Na_2TeO_3	0.02	0.08	0.52	0.84	0.85	0.80
H_6TeO_6	0.00	0.00	0.02	0.07	0.34	0.30
$MnCl_2$	0.00	0.00	0.03	0.06	0.16	0.22
$HReO_4$	0.40	0.41	0.82	0.85	0.82	0.75
$FeCl_3$	0.01	0.02	0.18	0.29	0.43	0.76
$CoCl_2$	0.00	0.00	0.03	0.07	0.25	0.37
$NiCl_2$	0.00	0.01	0.02	0.05	0.15	0.21
$K_2[RuCl_6]$	0.02 DS	0.05 DS	0.09 DS	0.13 DS	0.24 DS	0.25
$(NH_4)_3[RhCl_6]$	0.01	0.03	0.07	0.11	0.24	0.25
$PdCl_2$	0.13	0.27	0.43	0.56	0.56	0.47
K_2OsO_4	0.24	0.35	0.65	0.77	0.71	0.65
$H_2[PtCl_4]$	0.17 DS	0.32 DS	0.58 DS	0.73 DS	0.73 DS	0.60
$H_2[PtCl_6]$	0.17 DS	0.32 DS	0.56 DS	0.72 DS	0.72 DS	0.59

* S = streaking

DS = double spot

Table

The distribution of several inorganic ions along

R_F	1N	2N	4N
1			
			Tl^{III}
0.9			
			Re
0.8			
	Tl^{III}	Tl^{III}	
			Sn^{II}, Sn^{IV}
0.7			
			Sb^{III}, Sb^{V}
			Hg^{II}, Os
			Zn, Cd
0.6	Hg^{II}	Hg^{II}	
			As^{V}, Pt^{II}
			Se^{IV}, Pt^{IV}
			Ga, Mo, Te^{IV}
0.5			Au
			Se^{VI}, Pd
0.4	Re	Re	
		Au	
		Zn, Sn^{II}, Sn^{IV}, Sb^{III}, Sb^{V}(4)	
		As^{V}, Pt^{II}, Pt^{IV}	Bi
0.3			
	Au	Bi, Pd	
	As^{V}, Bi, Se^{IV}, Os	Cd	
		Mo	
0.2	Sb^{III}, Sb^{V}		
	Zn, Sn^{II}, Sn^{IV}, Pt^{II}, Pt^{IV}	Se^{VI}	In, Fe^{III}
	Mo, Pd		Pb, U
0.1	Se^{VI}	In	Be, Ru
	Cd	Te^{IV}	Cu, Rh
	In	U, Ru	Li, Ti, V
	Li, U, Te^{IV}, Ru	Li, Cu, Be, Ga, Ti, V(3)	Na, K, Rb, Cs, Cr, Te^{VI} (6)
0.0	Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag(1)	Na, K, Rb, Cs, Ag, Mg(2)	Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc(5)

(1) Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce^{IV}, Pr, Eu, Tb, Yb, Al, Ga, Ti, Zr, Hf, Th, Pb, V, Cr, W, Te^{VI}, Mn, Fe^{III}, Co, Ni, Rh.

(2) Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce^{IV}, Pr, Eu, Tb, Yb, Al, Zr, Hf, Tb, Pb, Cr, W, Te^{VI}, Mn, Co Ni

(3) Fe^{III}, Rh

(4) Se^{IV}, Os

(5) Y, La, Ce^{IV}, Pr, Eu, Tb, Yb, Al, Zr, Hf, Th, W

2

the chromatogram in n-pentyl alcohol-HCl solvents

6N	8N	10N	R_F
Ga, Tl^{III}	Tl^{III}	Au	1
Au	Au, Ga	Tl^{III}	
		Ga	
			0.9
Sn^{II}, Sn^{IV}			
Te^{IV}, Re	Sn^{II}, Sn^{IV}, Te^{IV}		
Hg^{II}, Sb^{III}, Sb^{V}	Hg^{II}, Re		
Cd	Cd, Sb^{III}, Sb^{V}, Mo	Se^{IV}, Se^{VI}, Te^{IV}	0.8
Mo, Os		Sn^{II}, Sn^{IV}	
As^{V}	As^{V}, Se^{IV}, Se^{VI}	Hg^{II}, Mo, Re, Fe^{III}	
Zn, Pt^{II}, Pt^{IV}	Zn, Pt^{II}, Pt^{IV}	Cd	
	Os	As^{V}	0.7
		Zn, Sb^{III}, Sb^{V}, Os	
		Pt^{II}, Pt^{IV}	0.6
Se^{IV}, Se^{VI}			
Pd	Pd		
			0.5
		Pd	
	Bi, Fe^{III}		
Bi	Cu, U	Cu, U	0.4
		Bi, Co	
	In, Te^{VI}		
Fe^{III}		Be, In, Pb, Te^{VI}	0.3
In	Be, Ti	Ti	
	Pb, Co, Ru, Rh	Cs, Ru, Rh	
Cu, U	Cs	Li, Mn	
		Rb, Sc, V, Cr, Ni	0.2
Be, Pb	Li, Rb, V		
	Mn, Ni	Na, K, Mg, Y, La, Ce^{IV}(10)	
Ti, Ru	K, Mg, Sc, Al, Cr	Ca, Zr, Hf, Th	
Li, V, Rh	Na, Ca, Y, La, Ce^{IV}, Yb(9)		0.1
Te^{VI}, Co	Sr, Pr, Eu, Tb	Sr, Ba	
Na, K, Rb, Cs, Mg, Sc(8)	Ba		
Ca, Y, Yb			
Ag, Sr, Ba, La, Ce^{IV}, Pr(7)	Ag, W	Ag, W	0.0

(6) Mn, Co, Ni

(7) Eu, Tb, Zr, Hf, Th, W

(8) Al, Cr, Mn, Ni

(9) Zr, Hf, Th

(10) Pr, Eu, Tb, Yb, Al

From the analytical point of view the solvents consisting of n-pentyl alcohol and HCl are effective enough. Thus the solvent 1N in HCl can separate $Tl^{3+}(R_F = 0.78)$, $Hg^{2+}(R_F = 0.65)$ and ReO_4^--ions $(R_F = 0.41)$ each from another as well as from the other studied ions having R_F-values less than 0.28. The same solvent can well separate Zn^{2+}-ions from the other ions of the ammonium sulphide group. The solvents composed of n-pentyl alcohol and HCl give some selective separations. Thus the solvents 2N, 6N and 8N in HCl can be considered as being selective for Tl^{3+} and Hg^{2+}-ions, for Bi^{3+}-ions and for Pd^{2+}-ions respectively. A distribution of the 60 ions along all the chromatogram can be noticed in the case of the solvent 10N in HCl.

The attempts made with solvents richer in alcohol as for example (3 : 1) n-pentyl alcohol-HCl 10N lead to different R_F-values. The ions which in a (1 : 1) solvent exhibit R_F-values less than 0.4, exhibit even smaller R_F-values in a (3 : 1) solvent. In exchange the ions having R_F-values greater than 0.5 exhibit even greater R_F-values in the solvents richer in n-pentyl alcohol.

iso-Pentyl alcohol-HCl

The mixture of iso-pentyl alcohol HCl are completely miscible only for acid concentrations equal to/or greater than 10N.

As shown in table 3, these solvents are more efficient in separating the inorganic ions than the n-pentyl alcohol solvents. Since all the separating possibilities of these solvents result very clearly by studying the table 4, we will note here only the capacity of the solvent 4N in HCl for separating selectively $Pd^{2+}(R_F = 0.57)$ and $Bi^{3+}(R_F = 0.42)$ from all the other studied ions.

Table 3

The R_F-values of several inorganic ions in iso-pentyl alcohol-HCl and t-pentyl alcohol-HCl solvents

The substances spotted	iso-pentyl alcohol				t-pentyl alcohol		
	HCl				HCl		
	4N	6N	8N	10N	2N	4N	6N
LiCl	0.06	0.12	0.17	0.30	0.25	0.33	0.23 T
NaCl	0.02	0.05	0.13	0.23	0.15	0.21	0.18 T
KCl	0.02	0.06	0.16	0.29	0.32	0.41	0.23
RbCl	0.02	0.06	0.18	0.32	0.32	0.42	0.24
CsCl	0.02	0.06	0.21	0.32	0.35	0.46	0.26
$CuCl_2$	0.12	0.28	0.45	0.53	0.36	0.46	0.30
$AgNO_3$	0.00	0.00 S*)	0.00 S	0.50	0.00 S	0.00 S	0.00 S
$H[AuCl_4]$	0.98	1.00	1.00	0.96	1.00	1.00	0.98
$BeCl_2$	0.11	0.18	0.33	0.40	0.38	0.60	0.30
$MgCl_2$	0.01	0.05	0.17	0.31	0.36	0.37	0.24
$CaCl_2$	0.01	0.03	0.13	0.23	0.32	0.37	0.22
$SrCl_2$	0.00	0.02	0.09	0.15	0.31	0.36	0.27
$BaCl_2$	0.00	0.02	0.06	0.10	0.25	0.28	0.17
$ZnCl_2$	0.82	0.77	0.72	0.67	0.90	0.96	0.88

Table 3 (continued)

The substances spotted	iso-pentyl alcohol				t-pentyl alcohol		
	HCl				HCl		
	4N	6N	8N	10N	2N	4N	6N
$CdCl_2$	0.80	0.76	0.80	0.70	0.91	0.97	0.90
$HgCl_2$	0.90	0.85	0.82	0.73	0.95	0.95	0.90
$ScCl_3$	0.01	0.04	0.16	0.30	0.36	0.40	0.22
YCl_3	0.01	0.02	0.12	0.23	0.37	0.37	0.20
$LaCl_3$	0.01	0.02	0.12	0.23	0.37	0.37	0.20
$Ce(NO_3)_4 . 2NH_4NO_3$	0.01	0.02	0.12	0.23	0.37	0.37	0.20
$PrCl_3$	0.00	0.02	0.11	0.21	0.40	0.37	0.19
$EuCl_3$	0.00	0.02	0.11	0.22	0.40	0.37	0.19
$TbCl_3$	0.00	0.02	0.13	0.23	0.40	0.37	0.19
$YbCl_3$	0.01	0.02	0.12	0.23	0.39	0.37	0.19
$AlCl_3$	0.01	0.04	0.15	0.27	0.38	0.44	0.22
$GaCl_3$	0.83	0.98	0.97	0.97	0.89	1.00	0.96
$InCl_3$	0.20	0.25	0.33	0.40	0.34	0.52	0.30
$TlCl_3$	1.00	1.00	0.97	0.91	1.00	0.95	1.00
$TiCl_4$	0.07	0.17	0.35	0.54	0.28	0.47	0.23
$ZrOCl_2$	0.02	0.03	0.10	0.20	0.39	0.36	0.21
$HfOCl_2$	0.02	0.03	0.10	0.20	0.39	0.28	0.21
$Th(NO_3)_4$	0.02	0.03	0.10	0.20	0.39	0.36	0.21
$SnCl_2$	0.93	0.86	0.85	0.75	0.93	0.97	0.89
$(NH_4)_2[SnCl_6]$	0.93	0.86	0.85	0.75	0.93	0.97	0.89
$Pb(NO_3)_2$	0.00 S	0.12	0.26	0.41	0.21 ES	0.46	0.27
NH_4VO_3	0.05	0.10	0.25	0.33	0.29	0.45	0.23
Na_2HAsO_4	0.80	0.74	0.81	0.75	0.74	0.94	0.85
$SbCl_3$	0.90	0.79	0.75	0.65	0.93	0.97	0.89
$SbCl_5$	0.90	0.79	0.75	0.65	0.93	0.97	0.89
$BiCl_3$	0.42	0.35	0.45	0.46	0.44	0.72	0.36
$CrCl_3$	0.05	0.06	0.15	0.29	0.20	0.30	0.21
$(NH_4)_6[Mo_7O_{24}]$	0.71	0.80	0.78	0.73	0.38	0.58	0.82
Na_2WO_4	0.00	0.00	0.00	0.00 S	0.00	0.00	0.00
$UO_2(NO_3)_2$	0.13	0.25	0.44	0.50	0.33	0.43	0.26
H_2SeO_3	0.72	0.58	0.72	0.89	0.63	0.92	0.65
Na_2SeO_4	0.72	0.58	0.72	0.89	0.63	0.92	0.65
Na_2TeO_3	0.75	0.86	0.84	0.85	0.50	0.90	0.90
H_6TeO_6	0.03	0.09	0.84	0.85	0.25	0.18	0.13
$MnCl_2$	0.03	0.06	0.19	0.33	0.40	0.45	0.23
$HReO_4$	0.97	0.91	0.85	0.75	0.96	1.00	0.95
$CoCl_2$	0.03	0.09	0.40	0.57	0.29	0.44	0.24
$NiCl_2$	0.02	0.05	0.17	0.29	0.31	0.43	0.21
$K_2[RuCl_6]$	0.09	0.12	0.24	0.36	0.39	0.40	0.22
$(NH_4)_3[RhCl_6]$	0.06	0.11	0.22	0.39	0.30	0.43	0.23
$PdCl_2$	0.57	0.56	0.47	0.51	1.00	1.00 T	0.96
K_2OsO_4	0.78	0.74	0.72	0.65	0.75	0.94	0.79
$H_2[PtCl_4]$	0.80	0.70	0.70 ES	0.52 DS	0.65	0.86	0.65
$H_2[PtCl_6]$	0.80	0.70	0.70 ES	0.55 DS	0.65	0.86	0.65

* S = streaking

ES = elongated spot

DS = double spot

T = tail

t-Pentyl alcohol-HCl

The t-pentyl alcohol is miscible in a 1 : 1 ratio with 4N and 6N hydrochloric acid, but not with 1N or 2N hydrochloric acid solutions.

The R_F-values with the solvents 2N, 4N and 6N in HCl are listed in table 3.

These solvents exhibit a trend towards grouping the inorganic ions in the R_F interval from 0.2 to 0.5 as well as in the nearness of the solvent front (Table 4). For this reason these solvents do not present special qualities in separating the inorganic ions.

Table 4

The distribution of several inorganic ions along the chromatogram in iso-pentyl alcohol-HCl and t-pentyl alcohol-HCl solvents

R_F	iso-pentyl alcohol-HCl				t-pentyl alcohol-HCl			R_F
	4N	6N	8N	10N	2N	4N	6N	
1	Tl^{III}	Au, Tl^{III}	Au		Au, Tl^{III}, Pd	Au, Ga, Re, Pd	Tl^{III}	1
	Au, Re	Ga	Ga, Tl^{III}	Ga		Cd, Sn^{II}, Sn^{IV}, Sb^{III}, Sb^{V}	Au	
				Au	Hg^{II}, Re	Zn, Hg^{II}, Tl^{III}, As^{V}, Os	Ga, Re, Pd	
	Sn^{II}, Sn^{IV}				Sn^{II}, Sn^{IV}, Sb^{III}, Sb^{V}	Se^{IV}, Se^{VI}		
0.9	Hg^{II}, Sb^{III}, Sb^{V}	Re		Tl^{III}, Se^{IV}, Se^{VI}	Zn, Cd, Ga	Te^{IV}	Cd, Hg^{II}, Sn^{II}, Sn^{IV} (10)	0.9
							Zn	
		Hg^{II}, Sn^{II}, Sn^{IV}, Te^{IV}	Sn^{II}, Sn^{IV}Te^{IV}, Te^{VI}(5)	Te^{IV}, Te^{VI}		Pt^{II}, Pt^{IV}	As^{V}	
	Zn, Ga		Hg^{II}				Mo	
0.8	Cd, As^{V}, Pt^{II}, Pt^{IV}	Sb^{III}, Sb^{V}, Mo	Cd, As^{V}				Os	0.8
	Os	Zn	Mo					
	Te^{IV}	Cd, As^{V}, Os	Sb^{III}, Sb^{V}	Sn^{II}, Sn^{IV}, As, Re	As^{V}, Os			
	Se^{IV}, Se^{VI}		Zn, Se^{IV}, Se^{VI}, Os	Hg^{II}, Mo		Bi		
0.7	Mo	Pt^{II}, Pt^{IV}	Pt^{II}, Pt^{IV}	Cd				0.7
				Zn				
				Sb^{III}, Sb^{V}, Os	Pt^{II}, Pt^{IV}		Se^{IV}, Se^{VI}, Pt^{II}, Pt^{IV}	
					Se^{IV}, Se^{VI}			
0.6						Be		0.6
	Pd	Se^{IV}, Se^{VI}		Co		Mo		
		Pd		Ti, Pt^{IV}				
				Cu, Pt^{II}		In		
0.5				Ag, U, Pd	Te^{IV}			0.5
			Pd			Ti		
			Cu, Bi	Bi	Bi	Cs, Cu, Al, Pb, V, Mn (9)		
	Bi					Rb, U, Ni, Rh		
0.4			Co	Be, In, Pb, Rh	Pr, Eu, Tb, Yb, Zr, Hf, Th(7)	K, Sc, Ru		0.4
					Be, Y, La, Ce^{IV}, Al, Mo	Mg, Ca, Y, La, Ce^{IV}, Pr(8)		
		Bi	Ti, U	Ru	Cs, Cu, Mg, Sc, In	Sr, Zr, Th	Bi	
			Be, In	Rb, Cs, V, Mn	K, Rb, Ca, U	Li		
0.3				Li, K, Mg, Sc, Cr, Ni	Sr, V, Co, Ni, Rh	Cr	Cu, Be, In	0.3
		Cu		Al	Ti	Ba, Hf	Sr, Pb	
		In, U	Pb, V, Ru		Li, Ba, Te^{VI}		Rb, Cs, Mg, U, Co	
			Rh	Na, Ca, Y, La, Ce^{IV}, Eu(6)			Li. K, Ca, Sc, Al, Ti (12)	
0.2	In		Cs, Mn	Pr, Zr, Hf, Th	Pb, Cr	Na	Y, La, Ce^{IV}, Pr, Eu, Tb(11)	0.2
		Be, Ti	Li, Rb, Mg, Ni			Te^{VI}	Na, Ba	
			K, Sc, Al, Cr	Sr	Na			
	Cu, U	Li, Pb, Ru	Na, Ca, Y, La, Ce^{IV}, Tb, Yb				Te^{VI}	
0.1	Be, Ru	V, Te^{VI}, Co, Rh	Sr, Pr, Eu, Zr, Hf, Th	Ba				0.1
	Ti	Cs						
	Li, V, Cr, Rh	Na, K, Rb, Mg, Sc, Al(4)	Ba					
	Na, K, Rb, Cs, Zr, Hf(2)	Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce^{IV} (3)						
0.0	Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, (1)	Ag, W	Ag, W	W	Ag, W	Ag, W	Ag, W	0.0

(1) Sc, Y, La, Ce^{IV}, Pr, Eu, Tb, Yb, Al, Pb, W
(2) Th, Te^{VI}, Mn, Co, Ni
(3) Pr, Eu, Tb, Yb, Zr, Hf, Th
(4) Cr, Mn, Ni
(5) Re
(6) Tb, Yb
(7) Mn, Ru
(8) Eu, Tb, Yb
(9) Co
(10) Sb^{III}, Sb^{V}, Te^{IV}
(11) Yb, Zr, Hf, Th, Cr, Ni
(12) V, Mn, Ru, Rh

Revue Roumaine de Chimie, 12, 861 - 865 (1967)

POLYTITANOCENE. II

BIS-CYCLOPENTADIENYL-TITAN(IV)-CYCLOSULFANE

RADU RALEA, CEZAR UNGURENAŞU und ŞTEFAN CIHODARU

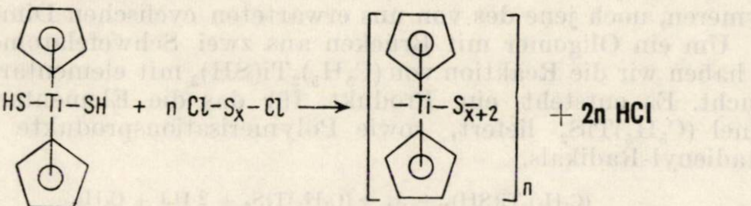
vom Institut für Makromolekulare Chemie „P. Poni" der Akademie, Zweigstelle Jassy, Alea Grigore Ghica Vodă, 41 A

Eingegangen am 31. Dezember 1966

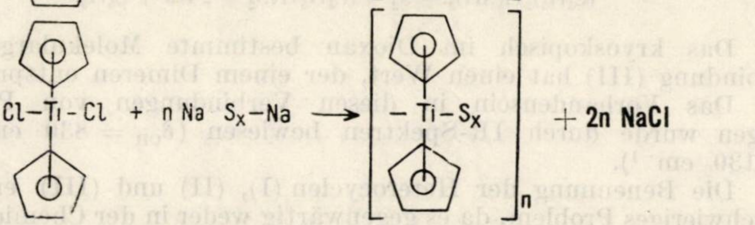
Titanocen reagiert mit Na_2S_4 und Na_2S_3 und bildet dabei Verbindungen, die den Formeln $(C_5H_5)_2TiS_4$ und $(C_5H_5)_2TiS_3$ entsprechen. Dieselben Verbindungen werden auch durch die Reaktion des Derivates $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$ mit Cl_2S_2, bzw. Cl_2S erhalten. Aus der Reaktion des elementaren Jods mit $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$ wird das Produkt mit der Formel $(C_5H_5)TiS_2$ erhalten.

Bei seinem Versuch, von Titanocen ausgehend ein Polymer vom Thiokol-Typ herzustellen, gelangte Giffen[1] nicht zum erwarteten Ergebnis. Köpf[2-4] hat Titanocen und Schwefel enthaltende, ringförmige und lineare Polymeren vom Typ der Element-organischen-Ketten synthetisiert.

Wir haben uns vorgenommen, Titan und Schwefel enthaltende anorganische Ketten ohne Kohlenstoffbeitrag zu erhalten, und dabei zwei Arten von Reaktionen untersucht:



(1)



(2)

---

[1] W. Giffen, *Diss. Abs.*, **22**, 1399 (1961).

[2] H. Köpf und M. Schmidt, *Angew. Chem.*, **77**, 695 (1965).

[3] H. Köpf und M. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.*, **340**, 139 (1965).

[4] H. Köpf und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, **4**, 426 (1965).

Die Ergebnisse dieser Reaktionen hängen von der Art ihrer Durchführung ab : a) Werden die Synthesen so geleitet, daß im Reaktionsmilieu fortwährend ein Überschuß an sulfanischen Reaktionsteilnehmern vorhanden ist, so ergeben sich bis-Cyclopentadienyl-titan(IV)-cyclosulfane. b) Die Synthesen, die bei Überschuß von Titanocen ausgeführt werden, führen zu linearen Oligomeren, die zur Ringbildung durch Depolymerisation neigen. Vorliegende Mitteilung enthält die Ergebnisse, die bei Anwendung der ersten Syntheseart erhalten wurden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

Im Rahmen der Reaktionen vom Typ (1) haben wir die durch folgende Gleichungen dargestellten Synthesen durchgeführt :

$$(C_5H_5)_2Ti(SH)_2 + Cl_2S_2 \longrightarrow (C_5H_5)_2TiS_4 + 2HCl \tag{3}$$

$$(C_5H_5)_2Ti(SH)_2 + Cl_2S \longrightarrow (C_5H_5)_2TiS_3 + 2HCl \tag{4}$$

Bei den Reaktionen vom Typ (2) haben wir Na_2S_4, Na_2S_3 und Na_2S_2 verwendet. Aus der Analyse der Reaktionsprodukte ergeben sich dafür folgende Gleichungen :

$$(C_5H_5)_2TiCl_2 + Na_2S_4 \longrightarrow (C_5H_5)_2TiS_4 + 2NaCl \tag{5}$$

$$(C_5H_5)_2TiCl_2 + Na_2S_3 \longrightarrow (C_5H_5)_2TiS_3 + 2NaCl \tag{6}$$

$$(C_5H_5)_2TiCl_2 + Na_2S_2 \longrightarrow TiS_2 + 2NaCl + 2C_5H_5. \tag{7}$$

Daraus folgt, daß beide Reaktionsarten zu Verbindungen (I) und (II) führen. Die Elementaranalysen und die kryoskopischen Bestimmungen der Molekulargewichte dieser Stoffe deuten auf cyclische Monomeren hin.

In keiner der obenerwähnten Reaktionen werden cyclische Dimeren der Verbindungen (I) und (II) gebildet. Im Fall der Reaktion (7) zeigt die Analyse der Reaktionsprodukte weder die Bildung eines linearen Polymeren, noch jene des von uns erwarteten cyclischen Dimeren an.

Um ein Oligomer mit Brücken aus zwei Schwefelatomen zu erhalten, haben wir die Reaktion von $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$ mit elementarem Jod untersucht. Es entsteht ein Produkt, für das die Elementaranalyse die Formel $(C_5H_5)TiS_2$ liefert, sowie Polymerisationsprodukte des Cyclopentadienyl-Radikals.

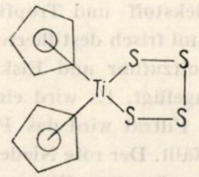
$$(C_5H_5)_2Ti(SH)_2 + J_2 \rightarrow (C_5H_5)TiS_2 + 2\,HJ + C_5H_5. \tag{8}$$

Das kryoskopisch im Dioxan bestimmte Molekulargewicht der Verbindung (III) hat einen Wert, der einem Dimeren entspricht.

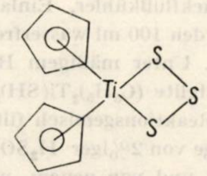
Das Vorhandensein in diesen Verbindungen von Pentadienyl-Ringen wurde durch IR-Spektren bewiesen ($\delta_{CH} = 830$ cm^{-1}, $\nu_{CH} = 3130$ cm^{-1}).

Die Benennung der Heterocyclen (I), (II) und (III) erweist sich als schwieriges Problem, da es gegenwärtig weder in der Chemie der Metallocene noch im Gebiete der eigentlichen anorganischen Cyclen einheitliche Nomenklatursysteme gibt.

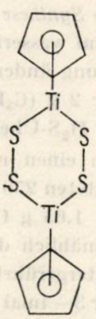
Um eine Kontinuität mit den Arbeiten von Köpf[2-4] herzustellen, wurden die von uns synthetisierten Verbindungen nach ähnlichen Richtlinien benannt, wie sie obiger Autor verwendete. Mit diesen Einschränkungen schlagen wir folgende Benennungen vor:



I. bis-Cyclopentadienyl-titan(IV)-cyclo-tetrasulfan



II. bis-Cyclopentadienyl-titan(IV)-cyclo-trisulfan



III. 1,4-Dicyclopentadienyl-titan (III)-2,3,5,6-cyclosulfan

Alle diese Stoffe kristallisieren monoklin (aus Aceton oder Dioxan) in verschiedenen dunkelroten Farbtönungen. Sie sind in Wasser unlöslich, in Pyridin, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid leicht und in Benzol und Äther schwer löslich.

Für die von uns vorgeschlagenen Strukturen sprechen auch die alkalisch-hydrolytischen Reaktionen dieser Verbindungen. So haben wir unter den Produkten der Hydrolyse der Verbindungen (I), (II) und (III) mit Natronlauge, Cyclopentadien, Titandioxid, sowie die entsprechenden Polysulfide analytisch (nach Trennung) bestimmt.

$$(C_5H_5)_2TiS_4 + 2\,NaOH \longrightarrow 2\,C_5H_6 + TiO_2 + Na_2S_4 \qquad (9)$$

$$(C_5H_5)_2TiS_3 + 2\,NaOH \longrightarrow 2\,C_5H_6 + TiO_2 + Na_2S_3 \qquad (10)$$

$$(C_5H_5Ti)_2S_4 + 4\,NaOH \longrightarrow 2\,C_5H_6 + 2\,TiO_2 + 2\,Na_2S_2 \qquad (11)$$

Durch die Dauerwirkung von Salzsäure auf Dioxan-Lösungen von (I) und (II) bei 80 – 100° werden Polysulfane und Titanocen gebildet. Im Falle der Verbindung (III) wird neben Disulfan auch H_2S gebildet.

EXPERIMENTELLES

Titanocen wurde mit einigen Abänderungen nach Wilkinson [5] hergestellt.

Für die Verbindung $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$ haben wir, bei Zimmertemperatur und in Gegenwart von Pyridin als HCl-Akzeptor, gereinigten, trockenen H_2S im Überschuß durch eine Titanocen-Lösung in Aceton geleitet.

Die Reaktion ist unter diesen Bedingungen zwar quantitativ, aber nicht zu empfehlen, falls die Abtrennung des Produktes aus der Lösung erwünscht ist, da diese während der Verdampfung des Lösungsmittels einer teilweisen Zersetzung ausgesetzt ist. Die Köpfsche Methode ist zur Erhaltung dieser Verbindung in kristallinem Zustand viel vorteilhafter.

---

[5] G. WILKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 209 (1954).

bis-Cyclopentadienyl-titan(IV)-cyclo-tetrasulfan (I)

a) *Synthese mit* $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$. Durch eine Lösung von 2 g Titanocen in 50 ml Aceton und 15 ml wasserfreiem Pyridin, wird bei Zimmertemperatur ein Überschuß von H_2S geleitet. Die Lösung ändert rasch ihre Farbe von rot bis braun und enthält am Ende der Reaktion ungefähr 2 g $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$. Vor der weiteren Benutzung der Lösung für diese Synthese, wird der H_2S-Überschuß durch einen kräftigen Stickstoffstrom entfernt.

In einen mit Rührer, Rückflußkühler, Einlaßrohr für Stickstoff und Tropftrichter ausgerüsteten 250 ml Kolben, werden 100 ml wasserfreies Aceton, 15 ml frisch destilliertes Pyridin und 1,65 g Cl_2S_2 eingeführt. Unter mäßigem Rühren, Stickstoffzufuhr und Eiskühlung wird allmählich die frisch hergestellte $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$-Lösung hinzugefügt. Es wird eine Std. lang weitergerührt, wonach das Reaktionsgemisch filtriert wird. Im Filtrat wird das Produkt mit einer 3–4mal größeren Menge von 2%iger H_2SO_4-Lösung ausgefällt. Der rote Niederschlag wird abfiltriert, in Aceton gelöst und von neuem, wie oben, in angesäuertem Wasser ausgefällt. Dieses Verfahren wird dreimal wiederholt und nachher der Stoff aus Aceton oder Dioxan rekristallisiert. Nach Trocknen im Vakuum erscheint das Produkt in Form dunkelroter Kristalle. Ausbeute : 80% F (Zers.) 185 –190°.

Analyse $C_{10}H_{10}TiS_4$:*ber.* : C 39, 21 ; H 3,26 ; Ti 14,68 ; S 41,83%
gef. : C 38,67 ; H 3,10 ; Ti 13,82 ; S 41,68%
Molekulargewicht in Dioxan : 310 ; *ber.* : 306.

b) *Synthese mit* $(C_5H_5)_2TiCl_2$. In einen Dreihalskolben, mit Rückflußkühler und Einlaßrohr für Stickstoff werden 100 ml abs. Äthylalkohol und 0,54 g Natriumschnitzel eingeführt. Durch die gebildete C_2H_5ONa-Lösung wird unter Kühlung ein reiner, gut getrockneter H_2S-Strom geleitet. Nach 20 – 30 min färbt sich die Lösung infolge der Bildung von NaSH strohgelb. Es werden 1,14 g fein zerriebener Schwefel hinzugefügt, sodann die Lösung auf einem Wasserbad erwärmt und eine Std. lang ein starker Stickstoffstrom hindurchgeperlt. Die Lösung wird wegen der Bildung von Na_2S_4 dunkelrot. Nach Kühlung werden aus dem Tropftrichter 100 ml Aceton, in dem 2,4 g Titanocen aufgelöst wurden, hinzugegeben. Der Stickstoff wird noch eine Std. lang durchgeleitet und nachher das Reaktionsgemisch filtriert. Aus dem Filtrat wird mit angesäuertem Wasser ein rotes Produkt ausgefällt. Das Auflösen in Aceton und das Ausfällen werden noch 3–4mal wiederholt und endlich der Stoff aus Benzol rekristallisiert.
F. (Zers.) 185–190°. Ausbeute 50%.

Analyse $C_{10}H_{10}TiS_4$: *ber.* : C 39,21 ; H 3,26 ; Ti 14,68 ; S 41,83%
gef. : C 38,90 ; H 3,10 ; Ti 14,23 ; S 41,17%
Molekulargewicht in Dioxan : 302 ; *ber* : 306.

bis-Cyclopentadienyl-titan(IV)-cyclo-trisulfan (II)

a) *Synthese mit* $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$. Es werden Apparatur und Synthese (Ia) mit folgenden Stoffmengen angewendet : 2 g $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$ und 1,23 g Cl_2S. F. (Zers.) 205–210°. Dunkelrote Kristalle.

Analyse $C_{10}H_{10}TiS_3$ *ber.* : C 43,79 ; H 3,65 ; Ti 17,52 ; S 31,39%
gef. : C 43,30 ; H 3,26 ; Ti 17,76 ; S 31,10%
Molekulargewicht in Dioxan : 270 ; *ber.* : 274.

b) *Synthese mit* $(C_5H_5)_2TiCl_2$. Es wird Synthese (I b) mit folgenden Mengen der Reaktionspartner angewendet : 2,40 g $(C_5H_5)_2TiCl_2$, 0,54 g Na und 0,76 g Schwefel. Ausbeute 70%.

Analyse $C_{10}H_{10}TiS_3$ *ber.* : C 43,79 ; H 3,65 ; Ti 17,52 ; S 31,39%
gef. : C 43,18 ; H 3,10 ; Ti 17,32 ; S 31,42%
Molekulargewicht in Dioxan 272 ; *ber.* : 274.

1,4 Dicyclopentadienyl-titan(III)-2,3,5,6-cyclo-sulfan (III)

In einem mit Rührer, Rückflußkühler, Einlaßrohr für Stickstoff und Tropftrichter ausgerüsteten 200 ml Kolben wird aus 2 g $(C_5H_5)_2Ti(SH)_2$ in 50 ml trockenem Aceton und 20 ml wasserfreiem Pyridin eine Lösung hergestellt. Dieser Lösung wird allmählich unter stetigem Rühren während 30 min 1 g elementaren, in 100 ml Aceton aufgelösten Jods hinzugefügt. Es wird 1,5—2 Std. lang gerührt, dann das Reaktionsgemisch filtriert und im Filtrat das Produkt mit angesäuertem Wasser ausgefällt. Nach 3—4maliger Wiederholung der Auflösung und Ausfällung, werden die rotbraunen Kristalle des Stoffes aus Aceton rekristallisiert. F. (Zers.) 195 – 200°. Ausbeute 40%.

Analyse $C_5H_5TiS_2$ *ber.* : C 33,78 ; H 2,82 ; Ti 13,55 ; S 36,10%
gef. : C 32,80 ; H 2,61 ; Ti 13,24 ; S 35,87%
Molekulargewicht in Dioxan : 347 ; *ber.* : 354.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 867 – 874 (1967)

HETEROCYCLIC POLYMERS. I

POLY-4-HYDROXY-6-(*p*-PHENYLENE)-PYRIMIDINES

M. STRUL and I. ZUGRĂVESCU

Institute of Macromolecular Chemistry "P. Pony" Jassy
Academy of the Socialist Republic of Romania, Aleea Grigore Ghica Vodă 41

Received March 6, 1967

New heterocyclic polymers with 4-hydroxypyrimidine units in the main chain were synthesized by reacting stoichiometric amounts of diethyl terephthaloylbisacetate and various diamidines. The polycondensations were carried out in experimental conditions previously established on model compounds. In one case an intermediate was isolated, which is assumed to be an amidinium-enolate salt (V). Thermogravimetric analysis of these polymers showed stability in air to 300°. The infrared spectra of the polymers agreed with those of the models.

INTRODUCTION

These recent years, the interest in thermally stable organic polymers has generated an ample experimental development in the new field of heterocyclic polymers.[1] The new family of polymers is increasing too as a result of the progress achieved in the synthesis of polymers with carbocycloaromatic systems. [1,2]

The investigations dealing with thermal stability of aromatic compounds[3] and the processing of some heterocyclic polymers[4] appear to hold promise that the replacement of an aromatic carbocycle in the polymeric backbone by an aromatic heterocycle may be of great success. The polyheterocyclocondensation has proved to be an easier and a more versatile route to aromatic polymers than that available to prepare carbocycloaromatic polymers.

Thermal stability of heterocyclic polymers is related to the structure of the heterocycle involved in the main chain. By studying the thermal stability of some aromatic compounds,[3] it was remarked that pyrimidine decomposed in the range 620–650°. On the other hand hydroxypyrimidines are compounds having high melting points. [5]

---

[1] M. M. Koton, *Uspekhi Khim.*, **31**, 153 (1963); G. Lefebvre, *Rev. Inst. franç. Pétrole*, **19**, 1192 (1963); C. S. Marvel, *SPE Journal*, **20**, 220 (1964); F. T. Wallenberger, *Angew. Chem.*, **76**, 484 (1964); B. Vollmert, *Kunststoffe*, **56**, 680 (1966).

[2] P. Kovacic and R. M. Lange, *J. Org. Chem.*, **28**, 968 (1963); P. Kovacic and J. Oziomek, *Ibid.*, **29**, 100 (1964); M. Iosefowicz, *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 2036.

[3] W. De Winter, *Ind. chim. belge*, **30**, 227 (1965).

[4] *Rev. Prod. chim.*, **1965**, 158.

In a series of earlier papers it has been reported thermally stable polymers having condensed systems of 1,3-diazines in the main chain: polypyrimidonequinazolones, [6] polymethylquinazolones [7] and polyquinazolinediones. [8]

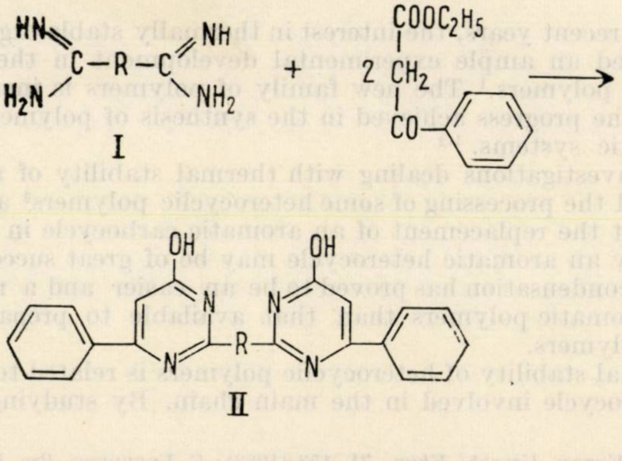
In view of these considerations, the introduction of hydroxypyrimidine cycles into the main chain of macromolecules may be a route to achieve increasing in thermal stability.

This report concerns polymers with 2,6-linked 4-hydroxypyrimidine cycles in the macromolecular chain.

RESULTS AND DISCUSSION

The well known reaction involving amidines and β-ketoesters [5,9] was the route we initially chose to synthesize pyrimidinic polymers.

In order to gain some information as to the conditions for a hydroxypyrimidine forming polymerization as well as to have compounds available for comparing the structure and properties of polymers, a series of model 4-hydroxypyrimidines were prepared. In particular the reactions between diamidines with ethyl benzoylacetate and diethyl terephthaloylbisacetate with benzamidine were investigated. Amidines were released *in situ* from their hydrochlorides, with equimolecular amounts of sodium methoxide in methanol, and the condensation with the β-ketoester was carried out at 65 – 70°, in the presence of piperidine. The following models were prepared according to equations:



---

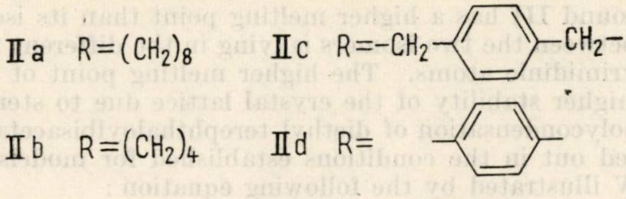
[5] G. W. Kenner and A. Todd, in "Heterocyclic Compounds", Vol. 6, Ed. by R. C. Elderfield, J. Wiley, New York, 1957, p. 258.

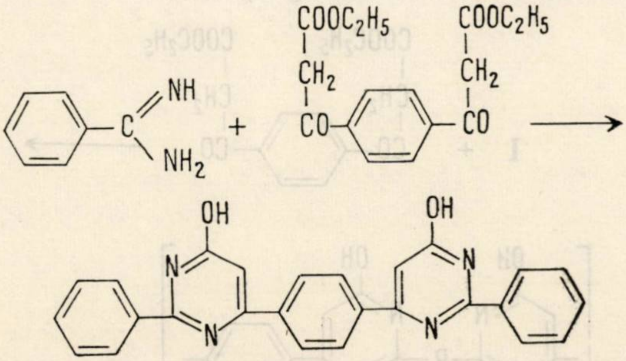
[6] I. Serlin and A. H. Marhart, *J. Polymer Sci.*, **60**, S 59 (1962).

[7] G. De Gaudemaris, B. Sillion and J. Prevé, *Bull. Soc. chim. France*, **1965**, 171.

[8] N. Yoda, R. Nakanishi, M. Kurihara, Y. Bamba, Sh. Tokyama and K. Ikeda, *J. Polymer Sci.*, **B**, 11 (1966).

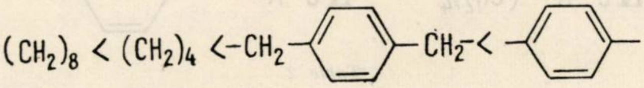
[9] D. J. Brown, "The Pyrimidines", Interscience Publishers, New York, 1962.





III

Note that the melting points of bis-2-(4-hydroxy-6-phenylpyrimidines) (II) are in connection with the bridge —R— incorporated between the two pyrimidine cycles. The decrease in number of the methylene groups and at last their over all replacement with *p*-phenylene cause an increase in melting point (table 1) in the following order:



The higher melting points are due to the higher molecular rigidity.

Table 1

4-Hydroxypyrimidine model compounds

No	Compound	Melting point °C	Recrystallization solvent	Formula	Nitrogen contents (%)	
					Calcd.	Found
IIa	Octamethylene-bis-2-(4-hydroxy-6-phenylpyrimidine)	245–6	acetic acid	$C_{28}H_{30}N_4O_2$	12.32	12.00
IIb	Tetramethylene-bis-2-(4-hydroxy-6-phenylpyrimidine)	320–2	acetic acid	$C_{24}H_{22}N_4O_2$	14.06	13.78
IIc	*p*-Xylilene-bis-2-(4-hydroxy-6-phenylpyrimidine)	363–5	acetic acid + dichloroacetic acid	$C_{28}H_{22}N_4O_2$	12.59	12.52
IId	*p*-Phenylene-bis-2-(4-hydroxy-6-phenylpyrimidine)	413–5	acetic acid + dichloroacetic acid	$C_{26}H_{18}N_4O_2$	13.39	13.56
III	*p*-Phenylene-bis-6-(2-phenyl-4-hydroxypyrimidine)	>450	dichloroacetic acid	$C_{26}H_{18}N_4O_2$	13.39	13.48

Compound III has a higher melting point than its isomer IId. The difference between the two isomers is lying in the different position of the two N-3 pyrimidinic atoms. The higher melting point of III is attributable to a higher stability of the crystal lattice due to steric effects.

The polycondensation of diethyl terephthaloylbisacetate with diamidines, carried out in the conditions established for models, afforded the polymers IV illustrated by the following equation :

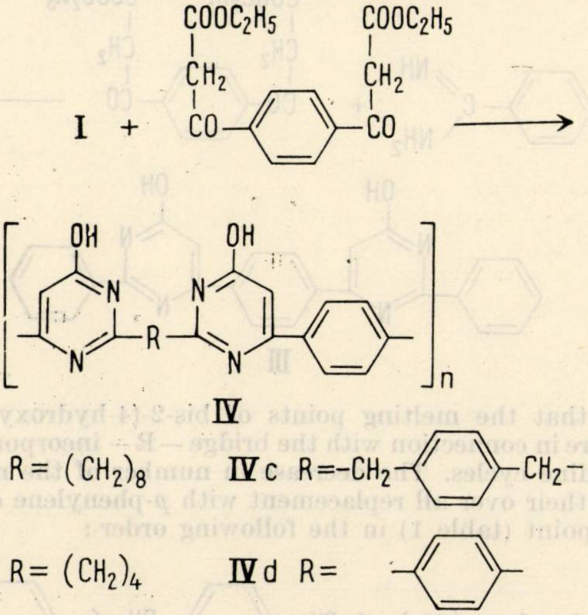
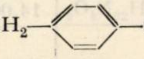


Table 2

Polymers containing the 4-hydroxypyrimidine moiety [a]

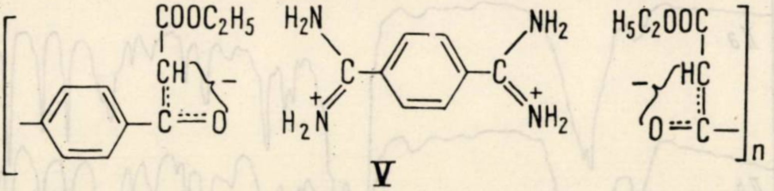
Poly-mer	R	Preparation method	$\eta_{inh.}$ [b]	Nitrogen contents (%)		Thermogravimetric analysis [c]		
				Calcd.	Found	Break temp. °C	Weight loss to break temp. (%)	Weight loss to 618°C (%)
IVa	$(CH_2)_8$	A B	0.16 0.18	14.88	13.42 13.98	317	0.54	43
IVb	$(CH_2)_4$	A B	0.15 0.17	17.49	16.09 16.21	320	1.83	45
IVc	CH_2–  –CH_2	A B	0.15 0.18	15.21	13.70 14.62	282	1.04	43
IVd		A	0.21	16.46	15.90	305	1.90	45

[a] All data shown were obtained on samples preheated at 200°, in vacuum, for two hours.

[b] Measured at a concentration of 0.5 g/100 ml dichloroacetic acid, at 20°.

[c] Determined in air on thermogravimetric balance Ugine Eyraud.

In all instances a clear solution was obtained when finely powdered diethyl terephthaloylbisacetate was added to the evolved diamidine. In case of terephthalamidine a crystalline precipitate appeared in several instants from th's solution in which it dissolved by subsequent heating. The product was assigned an amidinium-enolate salt structure :



V

This assignment was based on the following observations : 1) the solubility in warm water from which it can be recrystallized ; 2) nitrogen analysis (*calcd.* : for $C_{24}H_{28}N_4O_6$: N, 11.96 ; *found* : N, 12.50) ; 3) addition of acetic acid to a warm aqueous solution of salt V regenerated the initial diethyl terephthaloylbisacetate ; 4) the same salt was obtained when an aqueous solution of disodium salt of the bis-β-ketoester was added to a warm aqueous solution of terephthalamidine dihydrochloride. Furthemore it may be pointed out that other similar salts are known : salts obtained from sodium nitromalondialdehyde and monoamidine hydrochlorides. [10]

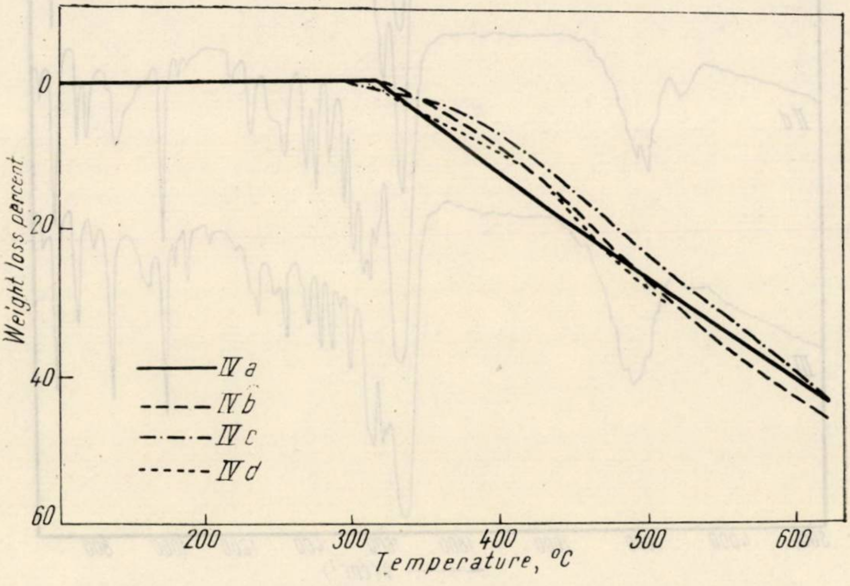


Fig. 1. — Thermogravimetric analysis curves of polymers

Heating the salt V (obtained from disodium salt of the bis-β-ketoester and terephthalamidine dihydrochloride) in methanol, in the presence of piperidine afforded a polymer owing the same chemical, physical and spectral characteristics as polymer IVd. Further work concerning the complete elucidation of this problem is in progress.

---

[10] P. E. Fanta and E. A. Hedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1434 (1956).

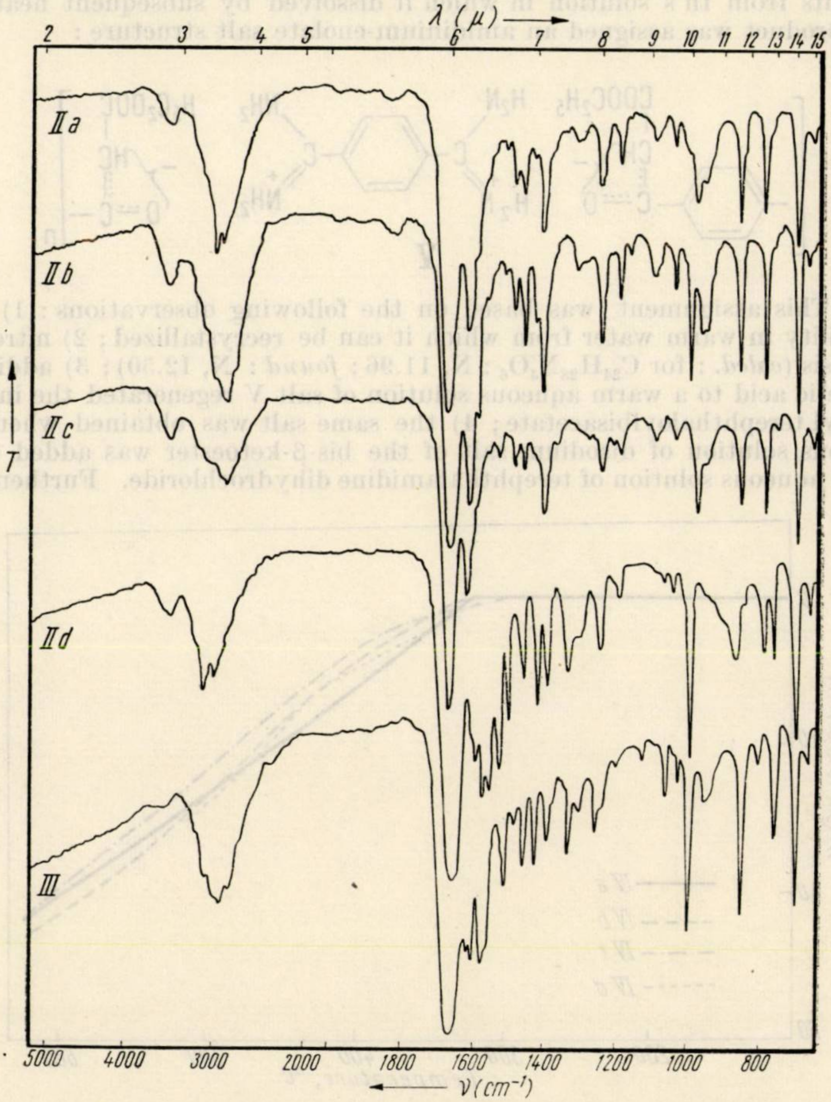


Fig. 2. — Infrared spectra of models

Properties of polymers. The synthesized polymers are yellow powders. Their qualitative solubility was tested in various solvents. The polymers are insoluble in most of the common organic solvents and soluble in sulfuric acid, formic acid and dichloroacetic acid. They are soluble in sodium hydroxide solution too, and can be reprecipitated from this solution by acids.

The inherent viscosities measured in dichloroacetic acid at a concentration of 0.5 g/100 ml at 20° are located in the range 0.15 – 0.21 (table 2).

The reported polymers have no softening temperature. The thermal stability was determined on finely powdered polymer samples by thermogravimetric analysis (TGA), in air at a heating rate of 12°/min. The TGA curves (fig. 1) showed breaks near 300° and further heating afforded gradually decomposition, the weight loss at 600° being near 43 % (table 2).

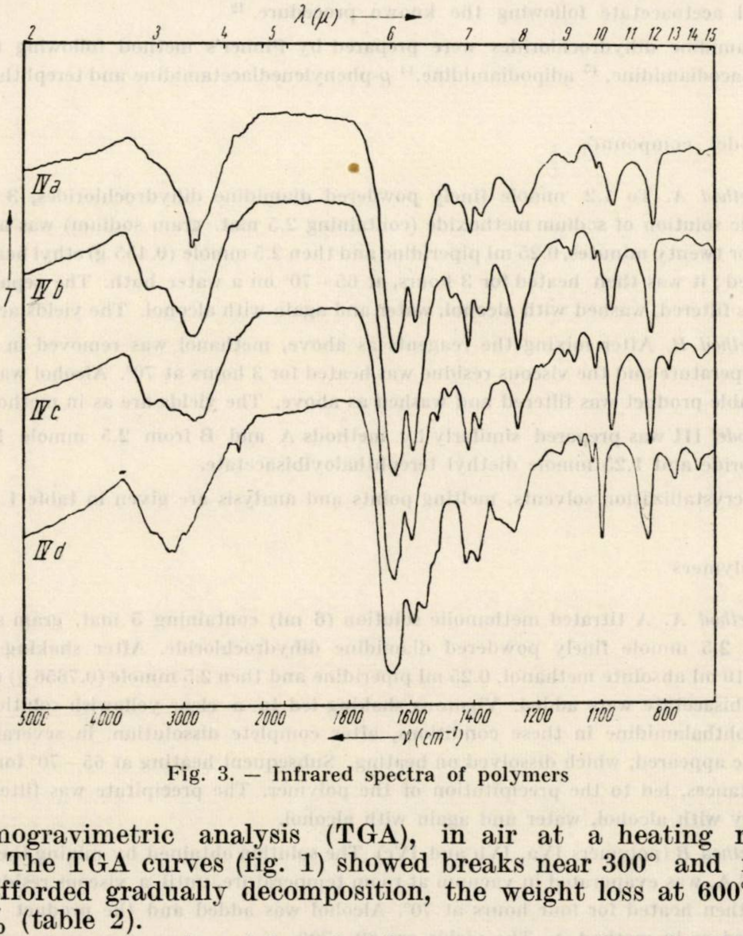


Fig. 3. — Infrared spectra of polymers

Infrared spectra of models and polymers are recorded with UNICAM SP-200 spectrophotometer. Samples were examined by the potassium bromide pressed-disk technique. The most characteristic absorption bands of all models, shown by all polymers too, were : one near 850 cm^{-1} and another at 970 – 1000 cm^{-1} (figs. 2 and 3). Literature data being in hand [11] allowed us to attribute these absorption bands to the pyrimidine cycle. The absence of these bands in the spectra of salt V and their appearance by transforming it in pyrimidinic polymer IVd may be another evidence that they are attributable to the pyrimidine cycle.

[11] L. J. Bellamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", Verlag D. Steinkopf, Darmstadt, 1955, p. 220 and 221 ; A. R. Katritzky and A. P. Ambler, in "Physical methods in heterocyclic chemistry", vol. II, Academic Press, 1963, p. 292.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 86 – 874 (1967)

EXPERIMENTAL

Intermediates

Diethyl terephthaloylbisacetate was synthesized starting from terephthaloylchloride and ethyl acetoacetate following the known procedure. [12]

Diamidine dihydrochlorides were prepared by Pinner's method following the existing data : sebacodiamidine, [13] adipodiamidine,[14] *p*-phenylenediacetamidine and terephthalamidine.[15]

Model compounds

Method A. To 1.2 mmole finely powdered diamidine dihydrochlorides, 3 ml titrated methanolic solution of sodium methoxide (containing 2.5 mat. gram sodium) was added. After shaking for twenty minutes, 0.25 ml piperidine and then 2.5 mmole (0.455 g) ethyl benzoylacetate were added ; it was then heated for 3 hours, at 65—70° on a water bath. The separated precipitate was filtered, washed with alcohol, water and again with alcohol. The yields are 40 — 60%

Method B. After mixing the reagents as above, methanol was removed in vacuum, at room temperature and the viscous residue was heated for 3 hours at 70°. Alcohol was added and the insoluble product was filtered and washed as above. The yields are as in method A.

Model III was prepared similarly by methods A and B from 2.5 mmole benzamidine hydrochloride and 1.25 mmole diethyl terephthaloylbisacetate.

Recrystallization solvents, melting points and analysis are given in table 1.

Polymers

Method A. A titrated methanolic solution (6 ml) containing 5 mat. gram sodium, was added to 2.5 mmole finely powdered diamidine dihydrochloride. After shaking for twenty minutes, 10 ml absolute methanol, 0.25 ml piperidine and then 2.5 mmole (0.7656 g) diethyl terephthaloylbisacetate were added. Vigorous shaking led to a clear yellowish solution. By reacting terephthalamidine in these conditions, after complete dissolution, in several instants a precipitate appeared, which dissolved on heating. Subsequent heating at 65—70° for four hours, in all instances, led to the precipitation of the polymer. The precipitate was filtered, washed thoroughly with alcohol, water and again with alcohol.

Method B (polymers IVa, IVb and IVc). The solution obtained by mixing the reagents as in method A, was evaporated in vacuum at room temperature, until a viscous residue remained which is then heated for four hours at 70°. Alcohol was added and the product was filtered and washed as in method A. The yields are 60—70%.

Analysis and other data are given in table 2. The polymers can be purified by dissolution in sodium hydroxide solution and reprecipitation by acids.

Acknowledgement. The authors are indebted to Mr. M. Bostan for determining TGA data, to Mr. I. Gabe for recording and interpreting IR spectra and to Mr. Gh. Stoica under whose guidance analytical determinations were performed.

---

[12] L. Berend and P. Herms, *J. prakt. Chem.*, **74**, 123 (1906) ; I. M. Ezrielev, N. A Larin, O. M. Neimark and Z. D. Tolstikova, *Zhur. obshchei khim.*, **26**, 589 (1956).

[13] D. D. Libman, D. L. Pain and R. Slack, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2305.

[14] E. C. Taylor, O. Vogel and C. C. Cheng, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2442 (1959).

[15] A. Pinner, "Die Imidoaethere und ihre Derivate", Berlin, 1892.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 875–898 (1967)

CHEMICAL GRAPHS. III *

REACTIONS WITH CYCLIC SIX-MEMBERED TRANSITION STATES

A. T. BALABAN

Institute for Atomic Physics, P.O. Box 35, Bucharest

(*Received March 25, 1967*)

A systematic survey of reactions proceeding through six-membered transition states with quasi-aromatic delocalization of six π and/or σ electrons is presented. All such reactions are classified into twelve types which are illustrated by examples from chemistry and mass spectrometry. Besides known examples for various cases, a few novel reactions are predicted, which may lead to new automerizations.

INTRODUCTION

Since Cayley[3] and Polya[4] (cf. also[5]) applied topology and combinatorial analysis to chemical problems such as finding the number of isomers of an alkane C_nH_{2n+2}, refinements in techniques and axiomatization [6] expanded the scope of chemical topology to cover cyclic molecules, [7,8] catenanes, [9–11] knots, [9,10] polyhedra, [12,13] absolute configurations [14,15] and other topics.[16,17] The recent interest in these problems stems out of the possibility to devise a computer-oriented nomenclature,[18–20] or to operate with Möbius-type polyhedra[1] or molecular orbitals.[21–26]

---

* Previous papers in this series are to be considered references [1] and [2].

[1] A. T. Balaban, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1097 (1966).

[2] A. T. Balaban, D. Fărcașiu and R. Bănică, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1205 (1966).

[3] A. Cayley, *Phil. Mag.*, **47** 44 (1874); *Rep. Brit. Assoc. Adv. Sci.*, **1875**, 275; "Collected Mathematical Papers", Cambridge, 1889–1898, vol. 3, p. 242–6; vol. 9, p. 202–4, 427–460; vol. 11, p. 365–7; vol. 13, p. 26–8.

[4] G. Polya, *Compt. rend.*, **201**, 1167 (1935); **202**, 1554 (1936); *Z. Krist.*, **93**, 415 (1936); *Helv. Chim. Acta*, **19**, 22 (1936); *Acta Math.*, **68**, 145 (1937); *Vjschr. Naturforsch. Ges. Zürich*, **81**, 243 (1936); cf. also S. Rios, *Gaz. Mat.* (*Lisboa*) **6**, No. 25,1 (1944).

[5] H. R. Henze and C. M. Blair, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 3077 (1931); C. M. Blair and A. R. Henze, *ibid.*, **56**, 157 (1934); A. C. Lunn and J. K. Senior, *J. Phys. Chem.*, **33**, 1027 (1929).

[6] J. J. Mulckhuyse, *Synthese*, **12**, 257 (1960); Thesis, Amsterdam, 1960.

[7] T. L. Hill, *J. Chem. Phys.*, **11**, 294 (1943); *J. Phys. Chem.*, **47**, 253, 413 (1943); R. L. Davis, *Proc. Amer. Math. Soc.*, **1953**, 486.

[8] A. T. Balaban, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 257 (1959).

[9] H. L. Frisch and E. Wasserman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3789 (1961); E. Wasserman, *ibid.*, **88**, 4433 (1960); *Sci. Amer.*, **207**, No. 11, 94 (1962).

[10] R. A. Raphael, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 97.

[11] G. Schill, *Liebigs Ann. Chem.*, **693**, 182 (1966); *Chem. Ber.*, **98**, 3439 (1965); G. Schill and A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.*, **86**, 567 (1964).

[12] A. F. Wells, "The Third Dimension in Chemistry", Clarendon Press, Oxford, 1956.

[13] H. P. Schulz, *J. Org. Chem.*, **30**, 1361 (1965).

[14] S. J. Tauber, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **67 A**, 591 (1963).

[15] V. Prelog, *Nachr. Chem. Techn.*, **14**, 229 (1966).

The impact of graph theory[27–30] on chemistry, especially organic chemistry,[31] is likely to be of some importance because all covalent formulas are graphs. Applications in the valence-bond[32] and molecular orbital theories were described.[33,34] The problems posed by pericondensed polycyclic hydrocarbons concerning nomenclature,[35] stability[36] or diradicalic character[37] are related to the still unsolved problem of the hexagonal-cell animal colony in the theory of graphs.[38] In a previous paper,[1] we encountered the unsolved[38,39] problem of cubic graphs, in a systematization of valence-isomers of cyclopolyenes. A second paper[2] described a set of graphs defined by multiple 1,2-shifts in carbonium ions. The purpose of the present paper is to arrive at a complete graph-theoretical descrip-

[16] E. Ruch and I. Ugi, *Theor. Chim. Acta*, **4**, 287 (1966).

[17] C. M. Bruneau, *Ann. Chim. (France)*, **1**, 271 (1966); *Rev. franç. traitement de l'inform. Chiffres*, **9**, 201 (1966); *Compt. rend.*, **264 C**, 758 (1967).

[18] L. Spialter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2012 (1963); *J. Chem. Documentation*, **4**, 261, 269 (1964).

[19] J. Lederberg, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **53**, 134 (1965); NASA Reports CR-57029 (STAR No. N 65–13158, Dec. 15, 1964), CR-68898 (STAR No. N 66–14074, Dec. 15, 1965) and CR-68899 (STAR No. N 66–14075, Jan. 12, 1966).

[20] G. Read and D. J. Stone, *J. Chem. Soc. (C)*, **1966**, 906.

[21] E. Heilbronner, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 1923.

[22] S. F. Mason, *Nature*, **205**, 495 (1965).

[23] H. E. Zimmerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1564, 1566 (1966).

[24] D. Bryce-Smith and H. C. Longuet-Higgins, *Chem. Comm.*, **1966**, 593; D. Bryce-Smith, A. Gilbert and H. C. Longuet-Higgins, *ibid.*, **1967**, 240.

[25] E. Farenhorst, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 6465.

[26] A. T. Balaban and Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1059 (1965).

[27] D. König, "Theorie der endlichen und unendlichen Graphen. Kombinatorische Topologie der Streckenkomplexe", Leipzig, 1936; reprinted New York, 1950.

[28] O. Ore, "Theory of Graphs", Amer. Math. Soc. Colloq. Publ., vol. 38, Providence, 1962.

[29] C. Berge, "Théorie des graphes et ses applications", 2nd ed., Dunod, Paris, 1963.

[30] R. B. Busacker and T. L. Saaty, "Finite Graphs and Networks", McGraw-Hill Book Co., New York, 1965.

[31] E. N. Albino de Chiossone, Thesis, Buenos Aires, 1962.

[32] M. Gordon and W. H. T. Davison, *J. Chem. Phys.*, **20**, 429 (1952).

[33] H. H. Gunthard and H. Primas, *Helv. Chim. Acta*, **39**, 1645 (1956).

[34] H. H. Schmidtke, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3920 (1966).

[35] E. Clar, "Polycyclic Hydrocarbons", Academic Press—Springer Verlag, New York, 1964.

[36] E. Clar, *Tetrahedron*, **5**, 98 (1959); **6**, 355 (1959); **9**, 202 (1960); **16**, 113 (1961); *Chimia (Basel)*, **18**, 375 (1964).

[37] P. Baumgartner, E. Weltin, C. Wagnière and E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, **48**, 751 (1965).

[38] F. Harary, *Trans. Amer. Math. Soc.*, **78**, 445 (1955); *Publ. Math. Inst. Hung. Acad. Sci.*, **5A**, 63 (1960) and especially pp. 73, 93; "Graph Theory and Theoretical Physics" (F. Harary, ed.), Academic Press, London, 1967.

[39] R. C. Read, *J. London Math. Soc.*, **34**, 417 (1959); **35**, 344 (1960); V. Parasarathy, *Canad. J. Math.* (in press).

tion of all allowed thermal electrocyclic reactions [40–43] with six-membered transition states (the so-called [44] no-mechanism reactions). Although such concerted reactions have been discussed by several authors,[45a–48] no general framework of these reactions from the standpoint of graph theory was described. The comprehensive review of Mathieu and Valls [47a] with 721 literature quotations embraces all reactions with 3- to 9-membered cyclic transition states. Those with 6-membered transition states are by far the most numerous and will not be repeated here. They are classified there according first to the functional groups and secondly to the reaction type : addition, elimination, substitution, rearrangement. In the ten years that have elapsed since that review was written, many new facts have appeared. In a less extensive review[47b] only five of the twelve possible types of cyclic transition states are included.

The importance of these processes with cyclic transition state in organic chemistry arises from the fact that they represent one of the easiest ways of non-ionic bond formation (in synthetic chemistry) and bond breaking (in chemical degradations, and mass spectrometric fragmentations).

ELECTROCYCLIC REACTIONS WITH 6-MEMBERED TRANSITION STATE

The Cope rearrangement (I $\rightleftharpoons$ II) [44b,49a,50] is a symmetry-allowed thermal sigmatropic change of order [3,3]. [40b] If in the following formulas of this paragraph one adopts the convention that non-specified atoms can

---

[40] R. B. Woodward and R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, a) **87**, 395 (1965); c) **87**, 2511 (1965); R. Hoffmann and R. B. Woodward, *ibid.*, b) **87**, 2046 (1965); d) **87**, 4388 (1965); e) **87**, 4389 (1965).

[41] K. Fukui, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2009; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 498 (1966); "Molecular Orbitals in Chemistry, Physiology and Biology" (edited by P. O. Löwdin and B. Pullman), Academic Press, New York, 1964.

[42] H. C. Longuet-Higgins and E. W. Abrahamson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2045 (1965).

[43] P. Millie, *Bull. Soc. chim. France*, **1966**, 4031.

[44] S. J. Rhoads, in "Molecular Rearrangements" (P. de Mayo, ed.) Interscience, New York, 1963, vol. 1 a) p. 654; b) p. 686; c) p. 696.

[45] Ya. K. Syrkin, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. khim. Nauk*, a) **1959**, 238; b) **1959**, 389; c) **1959**, 401; d) **1959**, 600.

[46] a. E. Hine, "Physical Organic Chemistry", McGraw-Hill Book Co., New York, 2nd ed. 1962;

b. O. Wichterle, "Allgemeine organische Chemie", Akademie Verlag, Berlin, 1955, p. 832.

[47] a. J. Mathieu and J. Valls, *Bull. Soc. chim. France*, **1957**, 1509;

b. J. Mathieu and A. Allais, "Principes de synthèse organique, Introduction au mécanisme des réactions", Masson et Cie, Paris, 1957, pp. 304, 310;

c. J. Mathieu, A. Allais and J. Valls, *Angew. Chem.*, **72**, 71 (1960).

[48] a. H. Becker, "Einführung in die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen" 2 nd ed., V.E.B. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1964.

b. E. A. Shilov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **18**, 643 (1938); **30**, 219 (1941); E. N. Rengevich, V. I. Staninets and A. E. Shilov, *ibid.*, **146**, 111 (1962);

c. R. Robinson, *Mem. Proc. Manchester Lit. Phil. Soc.*, [4] **64**, 1 (1920);

d. D. N. Shigorin and V. A. Tulupov, *Zhur. fiz. khim.*, **41**, 473 (1967) and references cited therein.

[49] K. Mackenzie, in "The Chemistry of Alkenes", (S. Patai, ed.), Interscience Publ. Co., New York, 1964. a) p. 453; b) p. 454; c) p. 457; d) p. 436.

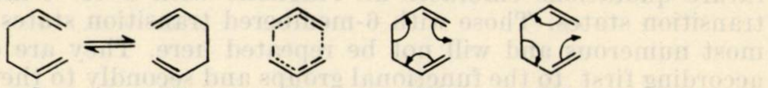
[50] A. C. Cope *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 441 (1940); **63**, 1843, 1852 (1941); **64**, 152, 2628 (1942).

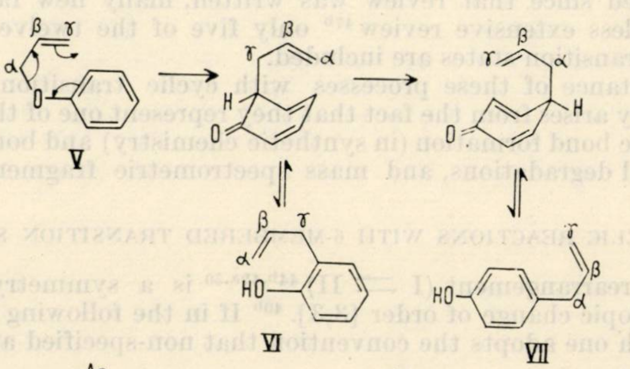
A. C. Cope and D. Heyl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 669 (1943);

A. C. Cope and H. Levy, *ibid.*, **66**, 1684 (1944);

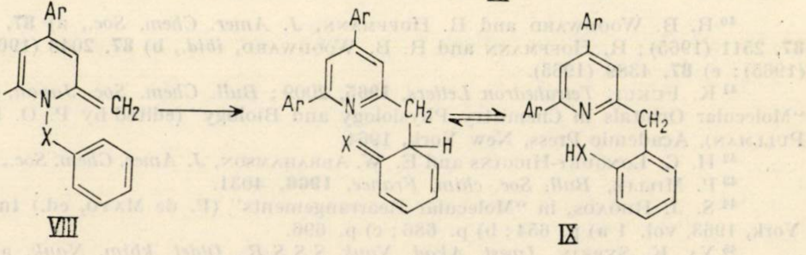
L. S. Foster, A. C. Cope and F. Daniels, *ibid.*, **69**, 1893 (1947).

be C, N, O atoms and the like with any substituent whatever, the same formulas also embrace: rearrangements of benzimidoyl allyl ethers,[51] enologenic (oxy) Cope[52] and Claisen rearrangements of allyl vinyl ethers,[49b,53–55] their benzo-analogues (Claisen rearrangement of allyl phenyl ethers (V)[44a] which involve one Cope process for the *ortho* (VI) and two for the *para*


I II III IVA IVB



V VI VII



VIII IX

---

[51] O. Mumm and F. Möller, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **70**, 2214 (1937); W. M. Lauer and R. C. Lockwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3974 (1954).

[52] J. A. Berson and M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5017, 5019 (1964); A. Viola and L. A. Levasseur, *ibid.*, **87**, 1150 (1965); E. Brown, P. Leriverend and J. M. Conia, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 6115; J. Chuche and J. Wiemann, *Compt. rend.* (C), **262**, 567 (1966).

[53] P. Cresson, *Bull. Soc. Chim. France*, **1964**, 2618, 2629; F. Weiss and A. Isard, *ibid.* **1967**, 2033, J. Dreux and J. Colonge, *ibid.*, **1955**, 1312; J. M. Conia and P. Le Perchec, *ibid.*, **1966**, 273, 278; S. F. Reed, *J. Org. Chem.*, **30**, 1663 (1965); Y. Pocker, *Proc. Chem. Soc.*, **1961**, 141; M. F. Carroll, *J. Chem. Soc.*, **1940**, 704, 1266; L. Claisen, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **45**, 3157 (1912); L. A. Yanovskaya, "Reaktsii, i metody issledovaniya organicheskikh soedinenii", Izd. «Khimia », Moscow, 1963, vol. 12; D. L. Dalrymple, T. L. Kruger and W. W. White, in *"The Chemistry of the Ether Linkage"* (S. Patai, ed.), Interscience, New York, 1957, p. 617; C. J. Collins and J. F. Eastham, in "The Chemistry of the Carbonyl Group, (S. Patai, ed.), Interscience, New York, 1966, p. 797; B. S. Thyagarajan, K. K. Balasubramanian and R. B. Rao, *Tetrahedron*, **23**, 1893 (1967). B. S. Thyagarajan, *in "Advances in Heterocyclic Chemistry"* (A. R. Katritzky and A. J. Boulton, editors), vol. 8, p. 143, Acad. Press, New York, 1967.

[54] C. D. Hurd and M. A. Pollack, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1905 (1938); *J. Org. Chem.*, **3**, 550 (1939).

[55] J. Carnduff, *Quart. Rev.*, **20**, 169 (1966).

shift (VII) as shown by ^{14}C-labelling [56]), rearrangement of 4-phenyl-1-butenes,[57] rearrangements of allyl esters,[58a] the rearrangement of α-methylpyridin-N-arylimines (VIII, X=NH) into α-benzylpyridines (IX, X=NH)[58b] etc.[58c,d] The similar process with VIII, X=CH_2 is now being investigated.

The concerted intramolecular nature of these processes was shown by the absence of mixed products in crossing experiments, the first-order kinetics, the negative entropy[59] the absence of catalytic effects and various labelling experiments.[44,54,59,60] The transition state of the Cope rearrangement is chair-shaped.[40e,61-63] Its resemblance with the transition state of the Diels-Alder (X→XI) and retro-Diels-Alder (XI→X) reactions[64-69] prompted various authors to suppose a relationship between these two transition states.[70-72] Some arguments were contested by Dewar[73] and Berson.[74]

---

[56] D. J. Cram, in "Steric Effects in Organic Chemistry" (M. S. Newman, ed.), Wiley, New York, 1956, pp. 249, 295;
H. Schmid, *Angew. Chem.*, **66**, 108 (1954); H. Schmid *et al.*, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 1879 (1952); **36**, 489 (1953); **37**, 1080 (1954); **38**, 783 (1955); **40**, 13 (1957); *Experientia*, **19**, 414 (1953); *Chimia (Basel)*, **14**, 249 (1960); D. S. Tarbell, *Org. Reactions*, **2**, 1 (1944); *Chem. Rev.*, **27**, 495 (1940).

[57] W. von E. Doering and R. A. Bragole, *Tetrahedron*, **22**, 385 (1966).

[58] a. T. Holm, *Acta Chem. Scand.*, **19**, 242 (1965);
b. K. Dimroth, G. Arnoldy, S. von Eicken and G. Schiffler, *Liebigs Ann. Chem.*, **604**, 221 (1957);
c. R. K. Hill and N. W. Gilman, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 1421;
d. J. J. Pachter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3026 (1953); V. J. Traynelis and R. F. Martello, *ibid.*, **80**, 6590 (1958); T. Koenig, *ibid.*, **88**, 4045 (1966);

[59] F. W. Schuler and G. W. Murphy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3155 (1950);
L. Stein and G. W. Murphy, *ibid.*, **74**, 1041 (1950).

[60] G. R. Albridge and G. W. Murphy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1158 (1951); R.P. Lutz and J. D. Roberts, *ibid.*, **83**, 2198 (1961).

[61] W. von E. Doering, and W. R. Roth, a) *Tetrahedron*, **18**, 67 (1962); b) *ibid.*, **19**, 715 (1963); c) *Angew. Chem.*, **75**, 27 (1963); d) P. von R. Schleyer *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 698 (1967); e) D. S. Wulfman and J. J. Ward, *Chem. Comm.*, **1967**, 276.

[62] K. Fukui and H. Fujimoto, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 251.

[63] M. Simonetta and G. Favini, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 4837.

[64] K. Alder and M. Schumacher, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe*, **10**, a) 1; b) 28; c) 94 (1953); d) K. Alder, in "Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie" (W. Foerst, ed.), vol. 1, p. 251, Verlag Chemie, Berlin, 1943; „Präparative organische Chemie" (K. Ziegler, ed.), vol. 2, p. 125, Verlag Chemie, Weinheim, 1953; *Experientia*, Suppl. 2, p. 86, Birkhäuser Verlag, Basel, 1955.

[65] J. A. Norton, *Chem. Rev.*, **31**, 319 (1942);
J. G. Martin and R. K. Hill, *ibid.*, **61**, 537 (1961);

[66] a. M. C. Kloetzel, *Org. Reactions*, **4**, 1 (1948);
b. H. L. Holmes, *ibid.*, **4**, 60 (1948);
c. L. W. Butz and A. W. Rytina, *ibid.*, **5**, 136 (1949).

[67] R. Huisgen, R. Grashey and J. Sauer, in "The Chemistry of Alkenes" (S. Patai, ed.), Interscience Publ. Co., New York, 1964, p. 739.

[68] A. Wassermann, "Diels-Alder Reactions", Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1965.

[69] a. J. Sauer *Angew. Chem.*, **78**, 233 (1966); **79**, 76 (1967);
b. Yu. A. Titov, *Uspekhi Khim.*, **31**, 529 (1962);
c. Ya. K. Syrkin and I. I. Moiseev, *ibid.*, **27**, 1321 (1958).

[70] R. B. Woodward and T. J. Katz, a) *Tetrahedron Letters*, **1959**, No. 5, 19; b) *Tetrahedron*, **5**, 70 (1959).

[71] E. Vogel, *Angew. Chem.*, **74**, 829 (1962).

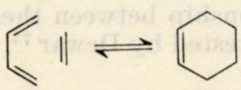
[72] Ch. Walling and H. J. Shugar, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 607 (1963); Ch. Walling and D. D. Tanner, *ibid.*, **85**, 612 (1963); Ch. Walling and M. Naiman, *ibid.*, **84**, 2628 (1962).

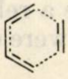
[73] M. J. S. Dewar, *Tetrahedron Letters*, **1959**, No. 4, 16.

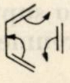
[74] J. A. Berson, A. Remanick and W. A. Mueller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5501 (1960); **83**, 3986, 4940, 4947 (1961);
S. W. Benson and J. A. Berson, *ibid.*, **84**, 152 (1962).

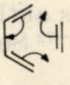
Recent experiments [75a–c] evidenced a practically concerted mechanism for the Diels-Alder reaction, although the exact timing of the two bond formation reactions is still under debate (see further the discussion of the retro-Diels-Alder reaction). Theoretical treatments of the Diels-Alder transition state gave results in good agreement with the experiment. [75d]

Diels-Alder reactions with heteroatoms in the diene [76a] or the olefin [76b] are also known. [67] Conversely, Δ^2-dihydropyran decomposes on pyrolysis into butadiene and formaldehyde in a retrodiene process. [76c]


X XI


XII


XIII A


XIII B

If the common bonds in I and II, or X and XI, are drawn in full lines, if the bonds which appear in I but not in II, or in X but not in XI are drawn in dashed lines, and if the bonds which appear in II but not in I, or in XI but not in X, are drawn in dotted lines, the composite pictures III (for the Cope rearrangement) and XII (for the Diels-Alder reaction) emerge. The similarity between these two reactions arises from the fact that the same number of bonds are common to both cyclomers,[*] and that the cyclomerization involves a cyclic shift of three σ and/or π bonds as shown by the curved arrows in IV or XIII (the sense of the shift is irrelevant, [77a] as seen from IVA or IVB, XIIA or XIIB, provided that the arrow head is directed towards the missing bonds). Therefore curved arrows in such processes must be considered together as symbolizing a delocalized group of six electrons in the transition state, and can conveniently be replaced by another symbol.

Formulas III or XII formally call to mind a "quasiaromatic" nature of the transition state, as was suggested by Evans [77b] for the Diels-Alder reaction.[**][77c] Although this suggestion lies at the basis of several M. O. calculations,[78-81] this idea is not generally accepted, mostly because the necessity for a planar transition state was overemphasized[64,82]. However, the symmetry-allowed[40b,d] thermal processes proceeding through transition states possessing a plane of symmetry must involve a shift of $4n + 2$ electrons.[40c] The generality of 1,2-shifts (shift of 2 electrons in a 3-membered ring) and of concerted reactions proceeding through 5-, 6- or 7-membered transition states (shift of 6 electrons) is explained in this way. A formal analogy with the Hückel rule is apparent.

---

[*] For the convenience of the present discussion, processes such as I $\rightleftarrows$ II or X $\rightleftarrows$ XI will be named *cyclomerizations* and the two partners of such a process will be termed *cyclomers*.

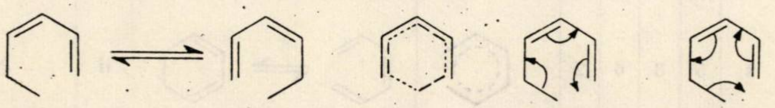
[**] Therefore, for convenience, the three bonds which shift during the reaction, will be indicated in subsequent formulas by a dashed circle.

[75] a. J. E. Baldwin and J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 115 (1963);
b. J. B. Lambert and J. D. Roberts, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 1457;
c. J. C. Little, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4020 (1965);
d. W. C. Herndon and L. H. Hall, *Theor. Chim. Acta*, **7**, 4 (1967).

[76] a. R. I. Longley Jr. and W. S. Emerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3079 (1950); S. B. Needleman and M. C. Chang Kuo, *Chem. Rev.*, **62**, 405 (1962);
C. W. Smith, D. G. Norton and S. A. Ballard, *ibid.*, **73**, 5267, 5270, 5273 (1951);
b. Yu. A. Arbuzov *et al.*, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **60**, 993, 1173, 1179 (1948); **76**, 681 (1951);
c. W. J. Gensler, J. E. Stouffer and R. G. Mc Innis, J. *Org. Chem.*, **32**, 200 (1967).

[77] a. E. D. Hughes and C. K. Ingold, *Quart. Rev.*, **6**, 34 (1953);
b. M. G. Evans and E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 614 (1938); M. G. Evans, *ibid.*, **35**, 824 (1939).
c. R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 3058 (1942); R. B. Woodward and H. Baer, *ibid.*, **66**, 645 (1944).

In formulas III and XII the two bonds which are missing from the complete full-line contour are situated in positions 1,4 and 1,3 relatively to one another. A third possible electrocyclic reaction in which the two missing bonds from the complete contour are in adjacent (1,2) positions, with a transition state formally analogous to the Cope and Diels-Alder reactions, is depicted by formulas XIV–XVII.



XIV XV XVI XVII A XVII B

As will be discussed later such a reaction is so far known almost exclusively when the group undergoing the 1,5-shift is a hydrogen atom. There are reasons to suppose that the reaction could also take place with other groups.

GRAPHS OF SIX-MEMBERED CYCLOMERIZATIONS

We postulate that in these processes the essential feature is the presence of six electrons from three alternate bonds in the six-membered transition state. As in the systematization of all possible $2p\pi$ monocyclic aromatic systems where we started from the hypothesis that the number and nature of the first-row atoms in the aromatic ring are disposable parameters, provided that the Hückel rule is observed,[8,26] in the present case the nature of the atoms* and the number of bonds common to both cyclomers are variable parameters.

Starting from the complete contour of six bonds common to both cyclomers and reducing gradually this number from 6 to 0, we shall find out all possible six-membered cyclomerizations. Table 1 presents these possibilities. Conventionally, in cyclomer b the number of sigma bonds is equal to or larger than that in cyclomer a.

---

* The only apparent exception is hydrogen, as mentioned above, on p. 884, and in the discussion of examples.

[78] R. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 691, 2730; *Quart. Rev.*, **6**, 63 (1952).

[79] A. Streitwieser Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", Wiley, New York, 1961, p. 434.

[80] M. G. Ettlinger and E. S. Lewis, *Texas J. Sci.*, **14**, 58 (1962).

[81] M. J. S. Dewar *Tetrahedron, Suppl. 8, Part I,* 75 (1966).

[82] W. Rubin and A. Wasserman, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2205;
C. K. Ingold "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", chapter 12, p. 711; G. Bell and Sons Ltd., London, 1953.

Table 1

Six-membered cyclomerizations

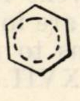
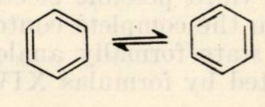
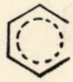
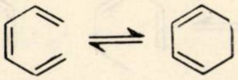
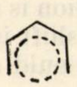
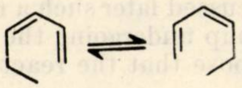
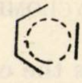
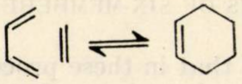
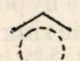
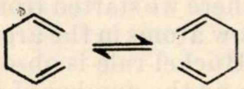
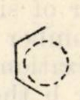
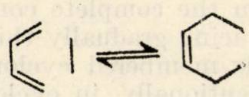
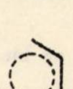
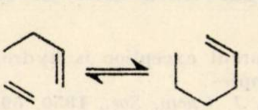
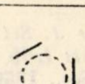
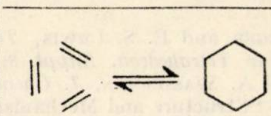
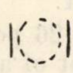
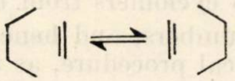
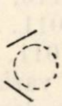
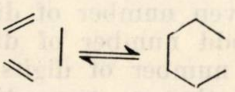
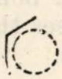
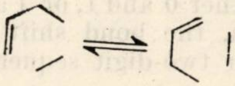
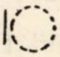
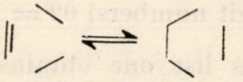
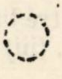
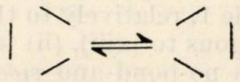
No. of bonds common to both cyclomers	Total no. of bonds of one cyclomer	No. of bonds in cyclomer a σ	a π	b σ	b π	Cyclomers: Common formula	Cyclomers: Individual formulas a ⇌ b	Symbol	Examples in tables III–XVI from ref. 47 a
6	9	6	3	6	3			i	—
5	8	5	3	6	2			ii	XVC
		5	2	5	2			iii	XIID, XVB
4	7	4	3	6	1			iv	XIVA-F, XVIEF
		5	2	5	2			v	XIA-D, XIIA, XIIIABC, XVA
		4	2	5	1			vi	IIIA, IVB, IXD
3	6	4	2	5	1			vii	IIIB, IVACDE, VIIA-F, VIIIABG; IXE, XA-G, XIIB, XVIABC
		3	3	6	0			viii	—

Table 1 (continued)

No. of bonds common to both cyclomers	Total no. of bonds of one cyclomer	No. of bonds in cyclomer				Cyclomers		Symbol *	Examples in tables III−XVI from ref. 47 a
		a		b		Common formula	Individual formulas		
		σ	π	σ	π		a b		
2	5	4	1	4	1			ix	VHI
		3	2	5	0			x	VIIGH, VIIICDE
		4	1	4	1			xi	IIIE, VABCDJ, VIA-D, VIIIF, IXABC, XIEF, XIICD, XVID
1	4	3	1	4	0			xii	IIICDF, VEFG
0	3	3	0	3	0			xiii	VIE

* Symbols in brackets indicate cyclomerizations ; individual cyclomers are denoted by square brackets.

The total number of bonds in a cyclomer is equal to three plus the number of bonds common to both cyclomers. Certain cyclomerizations can consist only in a change of places of the atoms, by breaking some bonds and forming other bonds, without affecting the structural formula. Such degenerate [61] processes have been termed "automerizations"[83] : in table 1, these are processes (i), (iii), (v), (ix), (xi) and (xiii).

By ascribing figures 2, 1 and 0 to double bonds, single bonds and no-bonds, respectively, a numerical counterpart of table 1 can be obtained, in which any cyclomer can be represented by six-digit numbers, corresponding to the sequence of its six bonds. One cyclomer can be indicated by several numbers, according to the point where the counting begins and to the direction of counting. Cyclomers a and b from [ii], [iii], [iv], [vi], [x], [xi] and [xii] can be indicated by 6 numbers each, cyclomers a or b from [i] and [xiii] by 2 numbers and from [v] and [ix] by 6 numbers (in these cases the set of 2 or 6 numbers is the same for both cyclomers), cyclomer [viii-a] by 2 numbers and [viii-b] by one number, namely 111111. The two cyclomers a and b from [vii] can be each represented by 12 numbers, because here the clockwise or counter-clockwise counting gives rise to different notations. There are thus $14 \times 6 + 2 \times 2 + 2 \times 6 + 2 + + 1 + 2 \times 12 = 127$ possible six-digit numbers (from figures 0, 1 or 2) representing the 26 cyclomers from table 1.

---

[83] A. T. Balaban and D. Fărcaşiu, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1958 (1967) ; Proceedings of the 2nd International Conference on Methods of Preparing and Storing Labelled Compounds, Nov. 28 – Dec. 3, 1966, Brussels ; Preprint IFA-CO-31 (1966).

This set of numbers, and hence the 26 possible cyclomers, can be found by a numerical procedure, as the set of all possible six-digit numbers composed from figures 0, 1 or 2 which do not contain sequences such as 00, 22, 012, 210, 0110, 2112, 01112, 21110, 011110, 211112. Generally sequences of an even number of digits 011...110 and 211...112, and sequences of an odd number of digits 011...112 and 211...110 are not allowed; the number of digits 1 is variable and starts from zero. This simply means that no two adjacent double or missing bonds are allowed in any six-membered cyclomer and that bonds in positions 1, 3, 5 can have either 0 and 1, or 1 and 2 bond orders, but not 0 and 2. On cyclomerization, the bond shift causes the following transformation of digits in one- or two-digit sequences:

$$\text{(one-digit numbers) } 0 \rightleftharpoons 1 \rightleftharpoons 2$$

$$\text{(two-digit numbers) } 02 \rightleftharpoons 11 \rightleftharpoons 20\,;\ 12 \rightleftharpoons 21\,;\ 01 \rightleftharpoons 10$$

By continuing this list one obtains $2^{n+1}-1$ n-digit numbers, i. e. the $2^7-1 = 127$ possible six-digit numbers.

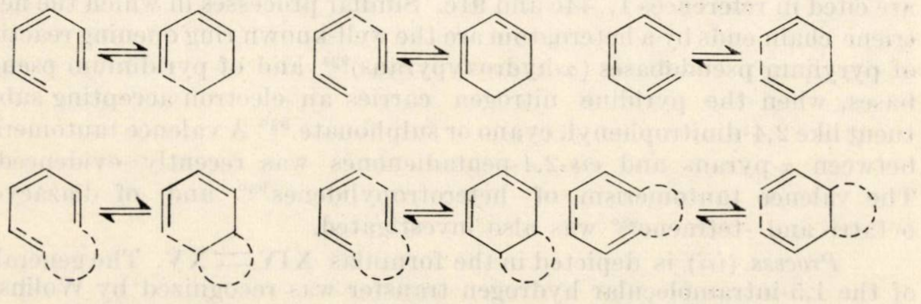
One can observe a symmetry relatively to the change $0 \rightleftharpoons 2$, which is reflected in table 1, relatively to the centre line (vii) of the table. Thus, process (i) is analogous to (xiii), (ii) to (xii), (iii) to (xi), etc., by changing a double bond into a no-bond and *vice-versa*.

Most known examples of cyclomerizations corresponding to processes (iii), (vi), (vii), (ix), (x), (xi), (xii) and (xiii), which have a single bond adjacent to a no-bond, have a hydrogen atom attached to the single bond. The few examples of other groups than hydrogen transferred in such a cyclic shift raise the question of the factors favouring the transfer of other groups than hydrogen.

DISCUSSION OF EXAMPLES

By leaving aside process (i) which is not a cyclomerization, but the resonance of benzene, there remain twelve cyclic processes (ii) — (xiii) which will be discussed in this order.

Process (*ii*) is illustrated by the valence tautomerism between 1,3,5-hexatrienes and 1,3-cyclohexadienes. This is often considered as an intramolecular diene reaction (iv) or as a special case of the Cope rearrangement (v). In fact, it is neither, since it can be obtained from any of the three cyclomerization schemes (iii, iv or v) by adding one more bond (dotted line). The same procedure illustrates the valence tautomerism of cycloalkanetrienes.



(iii) (iv) (v)

Since in cyclic trienes *cis-trans* isomerizations are avoided and the conjugated triene is usually maintained in a *cis-cis-cis* configuration, such compounds easily undergo the valence isomerization [ii-a] ⇌ [ii-b]. Thus 1,3,5-cyclodecatrienes are converted completely into hexahydronaphthalenes, [84,85] 1,3,5-cyclononatriene almost completely into bicyclo[4.3.0] nona-2,4-diene,[86] 1,3,5-cyclooctatriene is converted 15% into bicyclo[4.2.0] octa-2,4-diene, [87] while the equilibrium mixture cycloheptatriene—norcaradiene contains practically only cycloheptatriene, unless special structural features (CN or CF_3 substituents, condensed strained rings) are present. [88]

Elegant kinetic data from Huisgen's laboratory [89] and preparative work by Vogel, Kiefer and Roth [90] also showed the presence of 0.005%

---

[84] C. A. Grob and P. W. Schiess, *Helv. Chim. Acta*, **57**, 558 (1964); *Angew. Chem.*, **70**, 502 (1958).

[85] E. Vogel and H. D. Roth, *Angew. Chem.*, **76**, 145 (1964);
E. Vogel and W. A. Böll, *ibid.*, **76**, 784 (1964);
E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer and W. A. Böll, *ibid.*, 785;
E. Vogel, W. Pretzer and W. A. Böll, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3613;
M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher and C. C. Thompson Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1349 (1966) and references cited therein.

[86] K. Alder and H. A. Dortmann, *Chem. Ber.*, **87**, 1905 (1954);
K. Alder and F. H. Flock, *ibid.*, **87**, 1916 (1954);
D. S. Glass, J. W. H. Watthey and S. Winstein, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 377.

[87] A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp and E. R. Trumbull, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4867 (1952);
F. A. L. Anet, *ibid.*, **86**, 458 (1964);
J. A. Berson and M. R. Willcott III, *ibid.*, **88**, 2494 (1966).

[88] J. A. Berson and M. R. Willcott III, *Record Chem. Progr.*, **27**, 139 (1966); *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2751, 2752 (1965); E. Ciganek, *ibid.* **89**, 1454 (1967); G. Maier, *Angew. Chem.*, **79**, 446 (1967).

[89] R. Huisgen and F. Mietzsch, *Angew. Chem.*, **76**, 36 (1964);
R. Huisgen, F. Mietsch, G. Boche and H. Seidel, in "Organic Reaction Mechanisms", Chem. Soc. Spec. Publ. No. 19, London, 1965, p. 3.

[90] E. Vogel, H. Kiefer and W. R. Roth, *Angew. Chem.*, **76**, 432 (1964).

bicyclic valence tautomer in the equilibrium mixture with cyclooctatetraene. In the 9,10-bridged cyclodecapentaenes prepared by Vogel and co-workers the position of the equilibrium depends on the magnitude of the bridge : the cyclodecapentaene is favoured by a monoatomic bridge[91a] and the 9,10-bridged octalin by a 1,2-ethano bridge.[91b] Other literature data are cited in references 1, 44c and 91c. Similar processes in which the hexatriene chain ends by a heteroatom are the well-known ring opening reactions of pyrylium pseudobases (α-hydroxypyrans)[92a] and of pyridinium pseudobases, when the pyridine nitrogen carries an electron-accepting substituent like 2,4-dinitrophenyl, cyano or sulphonate.[92b] A valence tautomerism between α-pyrans and *cis*-2,4-pentadienones was recently evidenced.[93a] The valence tautomerism of heterotropylidenes[93b] and of diazacyclooctatri- and -tetraene[93c] was also investigated.

Process (*iii*) is depicted in the formulas XIV $\rightleftharpoons$ XV. The generality of the 1,5-intramolecular hydrogen transfer was recognized by Wolinsky, Chollar and Baird,[94,95] who also stressed the similarity between the transition state of this reaction and the transition states of the Cope, Claisen and pyrolytic *cis*-eliminations. The concerted intramolecular course of this reaction was demonstrated conclusively by the NMR localization of deuterium in labelled cyclic[96,97] or non-cyclic systems,[98] by the negative entropy,[99,100] by the absence of cross-products in mass-spectrometric de-

---

[91] a. E. Vogel, W. A. Böll and M. Biskup, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1596;
E. Vogel *et al.*, *Angew. Chem.*, **78**, 548, 753, 754, 755 (1966);
F. Sondheimer and A. Shani, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3168 (1964);
b. E. Vogel, W. Maier and J. Eimer, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 655;
c. E. F. Ullman, W. A. Henderson Jr. and K. R. Huffman, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 935 and previous papers.

[92] a. J. A. Berson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 358, 5172 (1952); **75**, 3521 (1953);
A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **6**, 269 (1961).
b. F. Brody and E. Ruby, "Pyridine and Its Derivatives", Part I, p. 210 (E. Klingsberg, ed.), Interscience, New York, 1960;
B. J. Huckings and M. D. Johnson, *J. Chem. Soc.* (*B*), **1966**, 63;
M. Wahren, *Z. Chem.*, **6**, 181 (1966).

[93] a. E. N. Marvell, G. Caple, T. A. Gosnick and G. Zimmer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 619 (1966);
R. S. Becker and J. Michl, *ibid.*, **88**, 5931 (1966);
b. E. Vogel, W. A. Böll and H. Günther, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 609;
H. Günther, *ibid.*, **1965**, 4085; E. Vogel and W. Gunther, *Angew. Chem.*, **79**, 429 (1967);
L. A. Paquette and J. H. Barrett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 1718 (1966);
K. Hafner, *Angew. Chem.*, **75**, 1041 (1963);
c. G. Maier, *Chem. Ber.*, **99**, 1232 (1966);
G. Maier and F. Seidler, *ibid.*, **99**, 1236 (1966).

[94] J. Wolinsky, B. Cholar and M. D. Baird, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2775 (1962).

[95] M. Cais, in "The Chemistry of Alkenes" (S. Patai, ed.), Interscience Publ. Co., New York, 1964.

[96] A. P. ter Borg, H. Kloosterziel and N. Van Meurs, *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 359.

[97] W. R. Roth, *Tetrahedron Letters*, **1964**, 1009; *Liebigs Ann. Chem.*, **671**, 25 (1964).

[98] W. R. Roth and J. König, *Liebigs Ann. Chem.*, **699**, 24 (1966); W. R. Roth, *ibid.*, **671**, 10 (1964).

[99] H. M. Frey and R. J. Ellis, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 4770; R. J. Ellis and H. M. Frey, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 5578; *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 221.

[100] H. M. Frey and B. M. Pope, *J. Chem. Soc.* (A) **1966**, 1701.

terminations of deuterated compounds[101] and by analysis of products.[102–104] As a typical sigmatropic change of order [1,5], this process (iii) is a symmetry-allowed thermal suprafacial 1,5-hydrogen migration.[40c] In the conversion of precalciferol into calciferol, such a process could be involved along with the supposed 1,7-hydrogen migration.[105] The rearrangements of 1,3-pentadienes observed by Alder [64b] in the diene synthesis are further examples of process (iii).

This process (iii) can also involve heteroatoms in the chain. Thus the tautomerism between the α,β- and β,γ-unsaturated ketones or carboxylic acids through their enolic forms is best represented as involving such a reaction. The double bonds can be replaced by a cyclopropane ring giving rise to homodienylic 1,5-hydrogen shifts in carbon chains [103] or in carbonylic compounds [106a]. Concerted photoenolizations were described.[106b]

There are few reported intramolecular 1,5-migrations of other groups than hydrogen. The 1,5-shift of a hydroxy group in pentadienic systems[49d,107] observed by Braude [108] and other authors [109–112] is probably a case of anionotropy, since it requires the presence of an acid catalyst.

[101] a. W. Grimme, *Chem. Ber.*, **98**, 756 (1965);
b. W. R. Roth and W. Grimme, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 2347.

[102] J. W. H. Watthey and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3713, 3715 (1963).

[103] a. D. S. Glass, R. S. Boikess and S. Winstein, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 999;
b. D. S. Glass, J. Zirner and S. Winstein, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 276.

[104] A. P. ter Borg, H. Kloosterziel and N. van Meurs, *Rec. Trav. chim.*, **82**, 717 (1963);
A. P. ter Borg and H. Kloosterziel, *ibid.*, **82**, 741, 1189 (1963); **84**, 245 (1965);
A. P. ter Borg *et al.*, *ibid.*, **84**, 241, 1305 (1965); **87**, 474 (1967);
G. Büchi and E. M. Burges, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 3104 (1962);
J. A. Berson and E. S. Hand, *ibid.*, **86**, 1978 (1964);
E. N. Marvell, G. Caple and B. Schatz, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 389;
G. Ohloff, *ibid.*, **1965**, 3795; *Chem. Ber.*, **93**, 2673 (1960); C. Grundmann and G. Ottman, *Liebigs Ann. Chem.*, **582**, 163 (1953);
D. A. Bak and K. Conrow, *J. Org. Chem.*, **31**, 3958 (1966).

[105] L. Velluz, G. Amiard and B. Goffinet, *Bull. Soc. Chim. France*, **1955**, 1341;
J. L. M. A. Schlatmann, J. Pot and E. Havinga, *Rec. Trav. Chim.*, **83**, 1173 (1964).

[106] a. R. M. Roberts and R. G. Landolt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2281 (1965);
J. M. Conia and P. Le Perchec, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 3305;
F. Rouessac, P. Beslin and J. M. Conia, *ibid.*, **1965**, 3319;
F. Rouessac and J. M. Conia, *ibid.*, **1965**, 3313.
b. H. D. Munro and O. C. Musgrave, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 702;
R. A. Schneider and J. Meinwald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2023 (1967).

[107] P. B. D. de la Mare, in "Molecular Rearrangements" (P. de Mayo, ed.), Interscience Publ. Co., New York, 1963, vol. 1, p. 27.

[108] H. C. Barany, E. A. Braude and J. A. Coles, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 2093;
E. A. Braude and C. J. Timmons, *ibid.*, **1950**, 2000, 2007; **1953**, 3131, 3138.

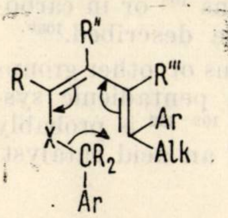
[109] I. M. Heilbron and J. T. McCombie, *J. Chem. Soc.*, **1944**, 134;
I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, J. T. McCombie and B. C. L. Weedon, *ibid.*, **1945**, 84, 88;
E. R. H. Jones and J. T. McCombie, *ibid.*, **1943**, 261;
I. M. Heilbron, E. R. H. Jones and R. W. Richardson, *ibid.*, **1949**, 287;
I. M. Heilbron, E. R. H. Jones, D. G. Lewis, R. W. Richardson and B.C.L. Weedon, *ibid.*, **1949**, 742, 2023.

[110] G. F. Woods and H. Sanders, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2926 (1947).

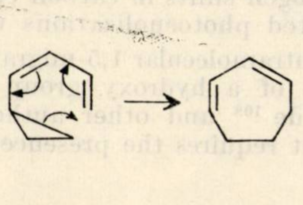
[111] I. N. Nazarov and M. V. Mavrov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **120**, 86 (1958);
I. N. Nazarov and L. B. Fisher, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel khim. Nauk*, **1948**, 436 and further papers.

[112] P. Martinet, *Compt. rend.*, **245**, 181, 1014 (1957); *Bull. Soc. Chim. France*, **1956**, 746;
M. Julia, *ibid.*, **18**, 13 (1951).

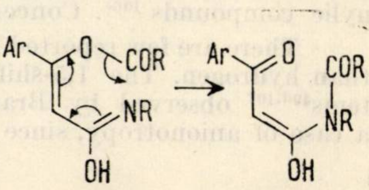
Several 1,5-shifts of metal atoms or $Si(CH_3)_3$ groups in cyclopentadienyl complexes were reported. [101a,113] One example of an *ortho* rearrangement of aryliminoethers [114a] can be interpreted by a cyclic mechanism. It may be interesting to test the generality of the intramolecular shift of a carbon atom in such a system. Experiments are under way in our laboratory with compounds of structure XVIII A, where R — R‴ are hydrogen, alkyl or carbethoxy groups and X is CArAlk or O, in order to ascertain whether such a cyclomerization occurs. The formation of 1,3-cycloheptadiene (XVIII C) from 1-cyclopropyl-1,3-butadiene (XVIII B), [61b,81] or of the imide XVIII E from the enol ester XVIII D [114b] may involve also a 1,5 shift of a carbon atom by a cyclic transition state.



XVIII A



XVIII B XVIII C



XVIII D XVIII E

Process (*iv*) is the Diels-Alder reaction which was discussed, like the Cope-Claisen *process* (*v*), in a preceding paragraph. Retro-diene reactions are common in mass-spectrometric fragmentations.[115–119] The *endo-exo* isomerization of Diels-Alder adducts was thought to proceed partly by dissociation, and partly by direct pathways. [70,74,120] Recent data [121] preclude the latter mechanism. Kinetic isotope effects were studied in retro-Diels-Alder reactions [122] in order to establish the timing of the two bond-breaking reactions, with conflicting results.

Process (*vi*) is illustrated by some mass-spectrometric fragmentations, e. g. the elimination of methanol from methyl *cis*-crotonate, which

---

[113] H. P. Fritz and C. G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, **4**, 313 (1965).

[114] a. W. M. Lauer and R. G. Lockwood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3974 (1954); b. R. B. Woodward, R. A. Olofson and H. Mayer, *Tetrahedron, Suppl.* 8, Part I, 321 (1966).

[115] K. Biemann, "Mass Spectrometry. Organic Chemical Applications", McGraw-Hill Book Co., New York, 1962, pp. 77—153.

[116] F. W. McLafferty, in "Mass Spectrometry of Organic Ions" (F. W. McLafferty, ed.), Academic Press, New York, 1963, p. 336.

[117] H. Budzikiewicz, C. Djerassi and D. H. Williams, "Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds", Holden-Day, San Francisco, 1964; P. Brown and C. Djerassi, *Angew. Chem.*, **79**, 481 (1967).

[118] P. Longevialle, *Bull. Soc. Chim. France*, **1966**, 437.

[119] H. Budzikiewicz, J. I. Brauman and C. Djerassi, *Tetrahedron*, **21**, 1855 (1965).

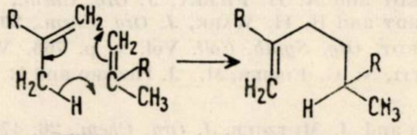
[120] V. A. Mironov, T. M. Fadeeva, A. U. Stepanyants and A. A. Akhrem, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 5823; *Izvest. Akad. Nauk, Ser. khim.*, **1966**, 329, 2213;
J. E. Baldwin, *J. Org. Chem.*, **31**, 2442 (1966);
C. Ganter, U. Scheidegger and J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2771 (1965);
L. J. Andrews and R. M. Keefer, *ibid.*, **77**, 6284 (1955);
J. A. Berson, R. D. Reynolds and W. H. Jones, *ibid.*, **78**, 6049 (1956).

[121] U. Scheidegger, J. E. Baldwin and J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 894 (1967).

[122] a. S. Seltzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1534 (1965);
b. M. J. Goldstein and G. L. Thayer, *ibid.*, **87**, 1925, 1933 (1965).

is much more pronounced than from methyl *trans*-crotonate.[115a] Similarly this process is responsible for the so-called *ortho*-effect in the mass spectra of disubstituted benzene derivatives : with one of the terminal atoms in the six-membered transition state being hydrogen and the other being C, N, O or S, a small molecule (ROH, RNH_2, etc.) is formed from *ortho* but not from *para* isomers (e. g. toluic, salicylic or aminobenzoic acids, esters or amides).[123] Chemical examples are less clear-cut. The nucleophilic aromatic substitution of halogen atoms *ortho* to nitro groups has been interpreted [48a] as involving a cyclic shift (vi), as the intramolecular reaction of *o*-nitroanilines.[124a] The 1,4-addition of organomagnesium[124b] or, more probably,[124c] of organoaluminium derivatives[124d] to unsaturated ketones, may also involve this process.

Process (*vii*) is amply illustrated by chemical additions and eliminations and by mass-spectrometric fragmentations. The dimerizations of methyl methacrylate (XIX, R = MeOOC)[125] and of α-methyl-styrene (XIX, R = Ph) [126, 127] are best depicted by a cyclic process leading to an apparent head-to-head dimer because the CH_2 group is converted into a methyl group by the hydrogen atom transferred from one monomer molecule to the other. Possibly the formation of 4-methyl-1-pentene in high yield by the dimerization of propene [128] has a similar mechanism.



XIX XX

Since process (vii) is analogous to the diene reaction, with a C—H bond replacing one double bond of the diene, it is not surprising that maleic anhydride, the best-known dienophile, reacts with allylbenzene by a cyclic process affording phenylpropenylsuccinic anhydride[129–135a]; the conjugation between the phenyl group and the double bond in the product contributes to the driving force of the reaction. This "allylic addition" can also take place with diethyl methylenemalonate,[135b] hexafluorothioacetone,[135c] or acetylenes instead of maleic anhydride,[136–138] or with isobutene[138] or β-pinene instead of allylbenzene.[139, 140] Allylic autoxidations also involve such "ene-reactions" with oxygen.[64c] Nitrosoderivatives react similarly with isobutene,[140a] and unsaturated ketones cyclize through their enolic forms.[140b]

---

[123] F. W. McLafferty and R. S. Gohlke, *Analyt. Chem.*, **31**, 2076 (1959);
E. M. Emery, *ibid.*, **32**, 1495 (1960);
T. Aczel and H. E. Lumpkin, *ibid.*, **32**, 1819 (1960).

[124] a. G. Spitteler, *Monatsh.*, **92**, 1147 (1961).
b. R. E. Lutz and W. G. Revely, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 3184 (1941);
c. H. O. House and H. W. Thompson, *J. Org. Chem.*, **28**, 360 (1963);
H. O. House, D. D. Traficante and R. A. Evans, *ibid.*, 348;
d. C. E. Entemann and J. R. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 2900 (1933);
G. Wittig and O. Bub, *Liebigs Ann. Chem.*, **566**, 113 (1949);
G. Wittig, *Angew. Chem.*, **62**, 231 (1950); **70**, 65 (1958).

[125] C. J. Albisetti, D. C. England, M. J. Hogsed and R. M. Joyce, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 472 (1956).

[126] C. C. Lee, J. Smid and M. Szwarc, *J. Phys. Chem.*, **66**, 904 (1962).

[127] M. N. Berger, J. J. K. Boulton, B. W. Brooks and M. J. Evans, *Chem. Comm.*, **1967**, 8.

[128] Vereinigte Glanzstoff-Fabr. A. G., Fr. Pat. 1,364,460 (June 19, 1964); *Chem. Abstr.*, **62**, 443 (1965).

Addition processes with heteroatoms in the reagents can be exemplified by the Prins reaction.[141] It may occur in acid catalysis or in thermal conditions.[142] A cyclic mechanism for this reaction is probable.[143] In the case of other reactions the cyclic process is based on meagre evidence[48a]; thus are the Claisen condensation of esters with ketones, the Michael addition of ketones to chalcones (the ketones as their enolic forms), the *ortho*-alkylation of phenols or anilines with olefins in the presence of aluminium alkoxides. Other reactions for which cyclic mechanisms (vii) have been proposed are the reaction of diethyl azodicarboxylate with 1,3-diaryl-

[129] K. Alder, F. Pascher and A. Schmitz, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **76**, 27, 32, 51 (1943).

[130] K. Alder and H. A. Dortmann, *Chem. Ber.*, **85**, 556 (1952).

[131] R. T. Arnold and J. F. Dowdall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 2590 (1948).

[132] C. S. Rondestvedt and A. H. Filbey, *J. Org. Chem.*, **19**, 548 (1954).

[133] C. S. Rondestvedt and B. H. Wark, *J. Org. Chem.*, **20**, 368 (1955).

[134] C. S. Rondestvedt, *Org. Synth. Coll.* Vol. 4, p. 766, Wiley, New York, 1963.

[135] a. C. J. Albisetti, N. G. Fisher, M. J. Hogsed and R. M. Joyce, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2637 (1956).

b. R. T. Arnold and J. Metzger, *J. Org. Chem.*, **26**, 4708 (1961);

c. W. J. Middleton, E. G. Howard and W. H. Sharkey, *ibid.*, **30**, 1375, 1384, 1390, 1395 (1965); *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2589 (1961).

[136] K. Alder and H. von Brachel, *Liebigs Ann. Chem.*, **651**, 141 (1962).

[137] J. C. Sauer and G. N. Sausen, *J. Org. Chem.*, **27**, 2730 (1962).

[138] P. Chini, M. Dolci and M. de Malde, *Chim. Ind.* (*Milano*), **46**, 1190 (1964).

[139] K. Alder, H. Söll and H. Söll, *Liebigs Ann. Chem.*, **565**, 73 (1949).
R. T. Arnold and J. S. Showell *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 419 (1957);
R. T. Arnold and P. Veeravagu, *ibid.*, **82**, 5411 (1960).

[140] a. Sullivan, *J. Org. Chem.*, **31**, 2811 (1966).

b. F. Rouessac, P. Le Perchec and J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. France*, **1967**, 818 and following papers;

R. M. Roberts, R. G. Landolt, R. N. Greene and E. W. Heyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1404 (1967).

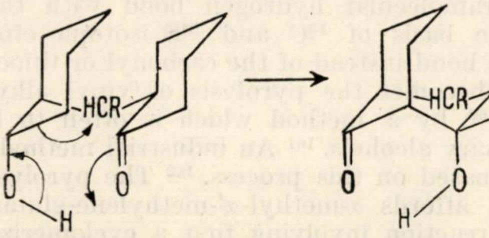
[141] E. Arundale and L. A. Mikeska, *Chem. Rev.*, **51**, 505 (1952);

C. Roberts, in "Friedel-Crafts and Related Reactions" (G. A. Olah, ed.), Interscience Publ. Corp., New York, 1964, vol. 2, p. 1175.

[142] J. P. Bain, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 638 (1946);
R. T. Arnold, R. W. Amidon and R. M. Dodson, *ibid.*, **72**, 2871 (1950);
A. T. Blomquist and I. A. Verdel, *ibid.*, **77**, 78 (1955).

[143] J. W. Baker, *Nature*, **161**, 171 (1948);
M. Vilkas, G. Dupont and R. Delon, *Bull. Soc. Chim. France*, **1955**, 799;
N. C. Yang, D. V. Yang and C. B. Ross, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 133 (1959);
A. T. Blomquist, M. Passer, C. S. Schellenberger and J. Wolinsky, *ibid.*, **79**, 4972 (1957);
A. T. Blomquist, J. Verdel, C. L. Adams, J. Wolinsky and D. D. Phillips, *ibid.*, **79**, 4976 (1957);
A. T. Blomquist and J. Wolinsky, *ibid.*, **79**, 6025 (1957).

propenes[144] and various condensations of aldehydes and ketones like the Mannich reaction,[145] or the aldolic condensation leading to 3-ketols, e.g. XXII.[146]



XXI XXII

The reverse reaction is the aldolic decondensation, which in the thermal form[147] is an example of a cleavage process (vii) of the carbon-carbon bond. Several important cleavage reactions involve six-membered cyclic transition states. They have been repeatedly reviewed.[45, 46a, 47, 48a, 55, 148–152] The formation of olefins by *cis*-elimination on pyrolysis of esters is one of the first reactions for which a cyclic transition state was proposed by Hurd[153] (cf. ref. 54) and this E_i mechanism was subsequently substantiated by several research groups[154] by the first-order kinetics, the negative entropy and the insensitivity to inhibitors or to surface effects.[155a] The effects of substituents on the direction of the elimination was interpreted as indicating a certain charge separation in the transition state.[155b,c] In the similar Chugaev pyrolysis of xanthates,[155d]

---

[144] R. Huisgen and H. Pohl, *Chem. Ber.*, **93**, 527 (1960).

[145] H. Hellmann and G. Opitz, *Liebigs Ann. Chem.*, **605**, 141 (1957); "α-Aminoalkylierung", Verlag Chemie, Weinheim, 1960.

[146] N.S. Bărbulescu, G.Bădiţă and M. N. Tilichenko, *Zhur. obshchei Khim.*, **33**, 4027 (1963).
J. A. Miller, M. H. Durand and J. E. Dubois, *Tetrahedron Letters*, **1965**, 2831.

[147] S. Olsen, E. Aalrust and H. Blom, *Chem. Ber.*, **90**, 765 (1957);
G. G. Smith and B. L. Yates, *J. Org. Chem.*, **30**, 2067 (1965).

[148] D. J. Cram, in "Steric Effects in Organic Chemistry" (M. S. Newman, ed.), Wiley, New York, 1956, p. 304.

[149] H. H. Wasserman, in "Steric Effects in Organic Chemistry" (M. S. Newman, ed.), Wiley, New York, 1956, p. 304.

[150] C. H. De Puy and P. W. King, *Chem. Rev.*, **60**, 431 (1960).

[151] D. V. Banthorpe, "Elimination Reactions", Elsevier Publ. Corp., Amsterdam, 1963, p. 167.

[152] A. Maccoll, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **3**, 91 (1965).

[153] C. D. Hurd and F. H. Blunck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 2418 (1938); "The Pyrolysis of Carbon Compounds", The Chemical Catalog Co., Inc., Reinhold Publ. Corp., New York, 1929, p. 164.

[154] A. T. Blades, *Canad. J. Chem.*, **32**, 366 (1954);
R. T. Arnold, G. G. Smith and R. M. Dodson, *J. Org. Chem.*, **15**, 1256 (1950);
W. J. Bailey and J. J. Hewitt, *ibid.*, **21**, 543 (1956);
N. L. Mc Niven and J. Read, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2067.

[155] a. D. H. R. Barton, A. J. Head and R. J. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1715;
b. C. H. De Puy and R. E. Leary, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3705 (1957);
G. G. Smith, F. D. Bagley and R. Taylor, *ibid.*, **83**, 3647 (1961);
c. A. Maccoll, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3398;
E. U. Emovon and A. Maccoll, *ibid.*, **1962**, 335; **1964**, 227;
d. H. R. Nace, *Org. Reactions*, **12**, 57 (1962).

Hückel and co-workers also proposed a cyclic mechanism,[156] which was indicated also by the kinetic data and the *cis* elimination.[157] The details of the original mechanism were refined on the basis of spectral evidence for an intramolecular hydrogen bond with the thiocarbonyl group[158] and on the basis of ^{13}C and ^{34}S isotopic effects.[159] With a carbon-carbon double bond instead of the carbonyl or thiocarbonyl double bonds, the reaction becomes the pyrolysis of vinyl alkyl ethers which affords aldehydes,[55,160] by a method which is often to be preferred to the oxidation of primary alcohols.[161] An industrial method for the preparation of acrolein is based on this process.[162] The pyrolysis of 2-vinyl-5-methylene-1,3-dioxan affords α-methyl-α′-methylene-glutardialdehyde by a more complicated reaction involving first a cyclomerization (vii) and then a cyclomerization (v).[163] A different reaction affording aldehydes and olefins is the pyrolysis of γ, δ-ethylenic alcohols (β-hydroxyolefins),[164] e.g. the well-known formation of oenanthal and undecylenic esters from ricinoleic esters.[153,165] By the formation of α-deuterated allylbenzene and diethyl ketone from hydroxyl-deuterated 3-ethyl-6-phenyl-5-hexen-3-ol, a cyclic transition state (vii) was demonstrated.[166a] This retro-Prins reaction affords long-chain unsaturated aldehydes when applied to 2-(1-alkenyl)-cycloalkanols by ring opening.[166b] Esters of primary or secondary hydroperoxides readily decompose into carboxylic acids and aldehydes or ketones.[166c]

An important group of reactions with 6-membered cyclic transition state is represented by the decarboxylations of β-ketoacids,[167a] malonic acids or β,γ-unsaturated acids. The pyrolytic ketonic cleavage of β-ketoesters is preferable to the alkaline hydrolysis especially when the desired ketone is water-soluble or the starting ester contains a branched substituent.[167b] The easy decarboxylation of α,β-unsaturated acids possessing a γ-standing hydrogen involves tautomerization to β,γ-unsaturated acids and cyclomerization according to (vii), [168–170] since α,β-unsaturated acids with quaternary γ-carbon atoms are stable towards thermal decarboxylation.[168] A related scheme converts acetic anhydride into ketene. [171] The formation of pyrylium salts in high yield by diacylation of propenes[172] is due to the preferential formation of β,γ-unsaturated ketones by a cyclic transfer of the γ-hydrogen.[173] A similar process occurs photolytically, accompanied by fragmentation. [174] In other processes a halogen atom is transferred instead of a hydrogen : the chlorination of allylic alcohols by thionyl chlorides yields allylic chlorides by decomposition of intermediately formed chlorosulphites. [175, 176] Making use of optically active allylic alcohols and of ^{14}C-labelling, Young and co-workers [177, 178] established that this reaction has a cyclic $S_N i'$ mechanism. Finally, there are reactions proceeding according to process (vii) in which a carbon fragment is transferred : the pyrolysis of *gem*-diacetates yields aldehydes and anhydrides either in the presence of acid catalysts or in a concerted thermal reaction[179] ; interestingly, the decomposition of optically active methylethylacetyl

---

[156] W. Hückel, W. Tappe and G. Legutke, *Liebigs Ann. Chem.*, **543**, 191 (1940).

[157] D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2174;
E. R. Alexander and A. Mudrak, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1810, 3194 (1950);
G. L. O'Connor and H. R. Nace, *ibid.*, **74**, 5454 (1952); **75**, 2118 (1953).

[158] P. G. Stevens and J. M. Richmond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 3132 (1941).

[159] A. N. Bourns and R. F. W. Bader, *Canad. J. Chem.*, **39**, 348 (1961).

[160] A. T. Blades and G. W. Murphy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 1039 (1952).
A. T. Blades, *Canad. J. Chem.*, **31**, 418 (1953);
W. N. Wang and C. H. Winkler, *Canad. J. Res.*, **218**, 97 (1943).

[161] R. A. Malzahn, *Diss. Abs.*, **23**, 2698 (1963).

[162] F. G. Watson, *Chem. Eng.*, **54**, No.12, 106 (1964).

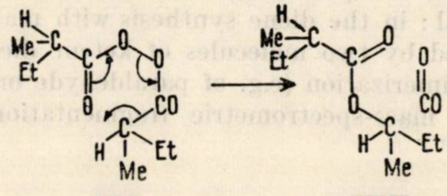
[163] F. Weiss, A. Isard and R. Bensa *Bull. Soc. Chim. France*, **1965**, 1358.

[164] V. Grignard and F. Chambert, *Compt. rend.*, **182**, 299 (1926).

[165] X. A. Dominguez, E. Speron and J. Slim, *J. Chem. Educ.*, **29**, 446 (1952).

[166] a. R. T. Arnold and G. Smolinsky, *J. Org. Chem.*, **25**, 129 (1960); *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 6443 (1959);
b. Idem, *ibid.*, **82**, 4918 (1960);
R. T. Arnold and G. Metzger, *J. Org. Chem.*, **26**, 5185 (1961);
c. C. Rüchardt, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **6**, 251 (1966).

[167] a. F. H. Westheimer and W. A. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 3283 (1941);
D. B. Bigley and J. C. Thurman, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 2377;
b. W. J. Bailey *et al.*, *ibid.*, **77**, 73 (1955); **79**, 3124 (1957); *J. Org. Chem.*, **21**, 543 (1956); **22**, 1076, 1189 (1957).



XXIII XXIV

---

[168] R. T. Arnold, O. C. Elmer and R. M. Dodson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4359 (1950) ; R. T. Arnold and H. J. Danzig, *ibid.*, **79**, 892 (1957).

[169] L. Ruzicka and O. Jeger, *Helv. Chim. Acta*, **25**, 775 (1942) ; D. H. R. Barton and C. J. W. Brooks, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 257.

[170] D. B. Bigley and J. C. Thurman, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6202 ; D. B. bigley and R. W. May, *ibid*, (B), **1967**, 557 ;
G. G. Smith and S. E. Blau, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1231 (1964).

[171] M. Szwarc and J. Murawski, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 269 (1951).

[172] C. D. Nenitzescu and A. T. Balaban, in "Friedel-Crafts and Related Reactions" (G. A. Olah, ed.), Interscience, New York, 1964, vol. 3, p. 1033.

[173] P. F. G. Praill and B. Saville, *Chem. and Ind.*, **1960**, 495.

[174] W. Davis Jr. and W. A. Noyes Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2153 (1947).

[175] W. A. Cowdry, E. D. Hughes, C. K. Ingold, S. Masterman and A. D. Scott, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1252 ;
C. E. Boozer and E. S. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3182 (1953) ;
C. C. Lee, J. W. Clayton, D. G. Lee and A. J. Finlayson, *Tetrahedron*, **18**, 1395 (1962).

[176] J. D. Roberts, W. G. Young and S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 2157 (1942) ;
W. G. Young *et al.*, *ibid.*, **77**, 4182 (1955) ; **82**, 6163 (1960).

[177] S. H. Sharman, F. F. Caserio, R. F. Nystrom, J. C. Leak and W. G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 5965 (1958) ;
F. F. Caserio, G. E. Dennis, R. H. De Wolfe and W. C. Young, *ibid.*, **77**, 4182 (1955).

[178] R. H. De Wolfe and W. G. Young, in "The Chemistry of Alkenes" (S. Patai, ed.), Interscience Publ. Inc., New. York, 1964.

[179] C. C. Coffin, *Canad. J. Res.*, **5**, 636 (1931) ; **6**, 417 (1932) ;
N. A. D. Parlee, J. R. Dacey and C. C. Coffin, *ibid.*, **15 B**, 254 (1937) ;
N. A. D. Parlee, J. C. Arnell and C. C. Coffin, *ibid.*, **18 B**, 223 (1940).

peroxide XXIII affords *sec*-butyl methylethylacetate XXIV with retention of configuration of the *sec*-butyl group, possibly by a cyclic mechanism.[180a]

A similar mechanism is probably involved also in the formation of styrene derivatives by pyrolysis of phosphates.[180b]

The so-called[180c] "Norrish 'Type II' split" is the photochemical cleavage of aldehydes and ketones possessing a γ-hydrogen atom, into an olefin and an enol.[180d,e] Similarly methoxyacetone photodecomposes into acetone and formaldehyde.[180f] The cyclic process of type (vii) proposed for this cleavage[180g] was demonstrated by using deuterium-labelled compounds.[180h]

Numerous mass-spectrometric fragmentations proceed according to process (vii), as shown by McLafferty for ketones[116, 181] and by Biemann[115, 182] for aminoacids[183] and other compounds. These authors[115, 184] and Stenhagen[185] showed by deuteration that in ketones the γ-hydrogen is transferred to the carbonyl oxygen, with β-cleavage of an olefin. Ketones with quaternary γ-carbon atoms do not undergo this fragmentation.[115]

Process (*viii*) might be involved in the trimerizations of olefins,[186] acetylenes[187] and other compounds such as aldehydes. The three molecules need not be identical: in the diene synthesis with maleic anhydride, the diene can be replaced by two molecules of ketene diethylacetal.[188a] The reverse process, detrimerization (e.g. of paraldehyde or trioxymethylene), is characteristic in mass-spectrometric fragmentations of cyclohexane derivatives.[115, 117, 188b]

---

[180] a. M. S. Kharasch, J. Kuderna and W. Nudenberg, *J. Org. Chem.*, **19**, 1283 (1954);

b. A. N. Pudovik and I. V. Konovalova, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **149**, 1091 (1963);

c. J. N. Pitts Jr. and J. K. S. Wan, in "The Chemistry of the Carbonyl Group" (S. Patai, ed.), Interscience, New York, 1966, p. 841;

O. L. Chapman, in "Advances in Photochemistry" (W. A. Noyes Jr., G. S. Hammond and J. N. Pitts, ed.), Interscience, New York, 1963, p. 323;

d. C. H. Bamford and R. G. W. Norrish, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 1521;

e. G. R. McMillan, J. G. Calvert and J. N. Pitts Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 3602 (1964);

f. R. Srinivasan, *ibid.*, **84**, 2475 (1962);

g. W. Davis and W. A. Noyes Jr., *ibid.*, **69**, 2153 (1947);

h. J. T. Gruver and J. G. Calvert, *ibid.*, **80**, 3524 (1958);

J. R. McNesby and A. S. Gordon, *ibid.*, 261;

R. Srinivasan, *ibid.*, **81**, 5061 (1959).

[181] F. W. McLafferty, *Analyt. Chem.*, **28**, 306 (1956);

[182] K. Biemann, *Angew. Chem.*, **74**, 102 (1962).

[183] K. Biemann, J. Seibl and G. Gapp, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2795 (1961).

[184] F. W. McLafferty and M. C. Hemming, *Chem. and Ind.*, **1958**, 1366.

[185] E. Stenhagen, *Z. Analyt. Chem.*, **181**, 462 (1961);

Ng. Dinh-Nguyen, R. Ryhage, S. Ställberg-Stenhagen and E. Stenhagen, *Arkiv Kemi*, **18**, 393 (1961).

[186] A. T. Blomquist and Y. C. Meinwald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 667 (1959).

[187] W. Reppe and W. J. Schweckendiek, *Liebigs Ann. Chem.*, **560**, 104 (1948);

H. H. Zeiss and W. Herwig, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2913 (1958);

U. Kruerke, C. Hoogzand and W. Hübel, *Chem. Ber.*, **94**, 2817 (1961).

[188] a. S. M. McElvain and H. Cohen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 260 (1942);

b. Z. Pelah, M. A. Kielczewski, J. M. Wilson, M. Ohashi, H. Budzikiewicz and C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2470 (1963).

Process (*ix*) is illustrated by the Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer reactions in which a hydrogen atom is transferred to a carbonyl carbon atom by a cyclic mechanism,[189] as indicated by the transfer of deuterium.[190] If the formation of a complex between the aluminium isopropoxide and the carbonyl oxygen is admitted, the reaction belongs formally to process (vii). The same is true for reductions of carbonyl groups to alcohols by Grignard reagents (a hydrogen β to magnesium is transferred, with formation of an olefin).[191, 192] Reductions by hydrazobenzene[193a] or by diimide[193b] proceed by a cyclic mechanism (ix) and benefit from the high formation energy of N=N and N≡N bonds.

Process (*x*) is exemplified by the pyrolyis of chloroformates[194] leading to olefins, hydracids and carbon dioxide, and by the mass-spectrometric fragmentation of alcohols with loss of water by 1,4-elimination as indicated by deuteration.[116,195–197]

Process (*xi*) is illustrated by allylic rearrangements,[178,198] e.g. nucleophilic substitutions of allylic halogen proceeding with rearrangement by an S_N2 mechanism,[199, 200] or the exchange of the acyl group between allylic esters and labelled acids.[201] A second group of reactions is suggested by the anomalous products obtained in Grignard reactions[193]: the reaction between allylic esters and organomagnesium derivatives proceeding with allylic rearrangement,[202] the anomalous reaction of crotyl mesitoate with phenylmagnesium bromide,[203] and the cleavage of α,β-dimorpholinobenzylacetophenone by phenylmagnesium bromide [204a] are all believed to involve processes (xi). Other alleged reactions having such transition states like the enolization of ketones by acids or Grignard reagents, [204b] though plausible, [48a] do not rely on solid basis.

---

[189] R. B. Woodward, N. L. Wendler and F. J. Brutschy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1425 (1945).
W. von E. Doering and T. C. Aschner, *ibid.*, **75**, 393 (1953).
A. L. Wilds, *Org. Reactions*, **2**, 178 (1944);
O. H. Wheeler, in "The Chemistry of the Carbonyl Group" (S. Patai, ed.), Interscience Publ., New York, 1966, p. 532.

[190] E. D. Williams, K. A. Krieger and A. R. Day, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2404 (1953)

[191] G. E. Dunn and J. Warkentin, *Canad. J. Chem.*, **34**, 75 (1956).

[192] H. S. Mosher *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 3994 (1950); **78**, 4374 (1956); **82**, 876, 880 (1960); **83**, 3966 (1961); *J. Org. Chem.*, **27**, 1 (1962); **29**, 37 (1964);
G. Vavon and B. Angelo, *Compt. rend.*, **224**, 1435 (1947);
G. F. Wright, in "Steric Effects in Organic Chemistry" (M. S. Newman, ed.), Wiley, New York, 1956, pp. 394, 414.
J. F. Eastham and G. W. Gibson, *J. Org. Chem.*, **28**, 280 (1963).

[193] a. R. F. Holt and B. P. Hughes, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1666; b. S. Hünig, H. R. Mueller and W. Thier, *Tetrahedron Letters*, **1961**, 353; *Angew. Chem.*, **75**, 298 (1963); **77**, 368 (1965); E. J. Corey, W. L. Mock and D. J. Pasto, *Tetrahedron Letters*, **1961**, 347; *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 2957 (1961); C. E. Miller, *J. Chem. Educ.*, **42**, 254 (1965); F. Yoneda, K. Suzuki and Y. Nitta, *J. Org. Chem.*, **32**, 727 (1967); D. C. Curry, B. C. Uff and N. D. Ward, *J. Chem. Soc. (C)*, **1967**, 1120.

[194] E. S. Lewis and W. C. Herndon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 1961 (1961).

[195] R. A. Friedel, J. L. Shultz and A. G. Sharkey, *Analyt. Chem.*, **28**, 926 (1956).

[196] W. H. McFadden, M. Lounsbury and A. L. Wahrhaftig, *Canad. J. Chem.*, **36**, 990 (1958);
W. H. McFadden, D. R. Black and J. W. Corse, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1517 (1963).

[197] C. G. MacDonald, J. S. Shannon and G. Sugowdz, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 807.

[198] R. H. De Wolfe and W. C. Young, *Chem. Rev.*, **56**, 753 (1956).

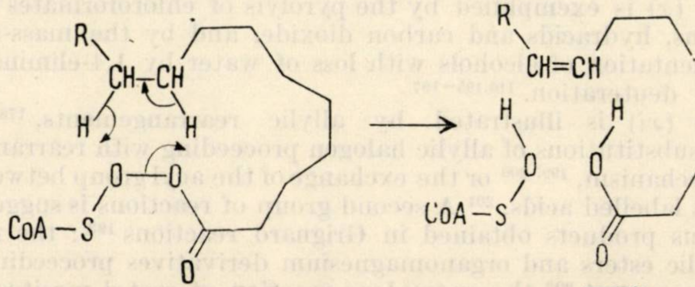
[199] R. E. Kepner, S. Winstein and W. G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 115 (1949).

[200] W. G. Young *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1076 (1951); **77**, 3061 (1955); **79**, 4793 (1957); *Science*, **115**, 488 (1952).

[201] E. A. Braude, D. W. Turner and E. S. Waight, *Nature*, **173**, 863 (1964).

[202] C. M. Hill, L. Haynes, D. E. Simmons and M. E. Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 5408 (1953).
C. M. Hill, D. E. Simmons and M. E. Hill, *ibid.*, **77**, 3889 (1955);
R. I. Meltzner and J. A. King, *ibid.*, **75**, 1355 (1953).

Process (*xii*) was demonstrated to be involved in the disproportionation of hydrazobenzene by means of labelling with ^{15}N. [205] Possibly it is also involved in the biosynthesis of oleic acid **XXVI** by a transannular interaction **XXV** [206a] between two oxygen atoms and the fatty acid in the presence of oxygen and coenzyme A.[206b]



XXV **XXVI**

The cyclic mechanisms proposed [207a] for the 1,2-addition of Grignard reagents to carbonyl compounds were not confirmed by stereochemical investigations[124c,207b] but there are kinetic arguments for a termolecular process.[207c] Other speculative reactions implying a process (xii) are the additions to acetylenes and the stereospecific polymerizations. [48a]

For *process* (*xiii*) no certainly established example is known. Syrkin [49,208] suggested that some isotopic exchange reactions involve such shifts.

CONCLUSIONS

Though not all reaction types (ii)—(xiii) are firmly established, some of them have been definitely proved by several independent methods. In reactions (iii), (vi), (vii), (ix), (x), (xi), (xii), the terminal groups linked by single bonds are usually hydrogen atoms, but in some instances other groups are known to undergo such shifts. It is highly interesting to ascertain whether there is a restriction relatively to hydrogen, e.g. by studying fragmentations of type (vii) with transfer of a carbon atom XXVII, XXVIII and XXIX A.

---

[203] R. T. Arnold and R. W. Liggett, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 337 (1945);
K. W. Wilson, J. D. Roberts and W. G. Young, *ibid.*, **71**, 2019 (1949).

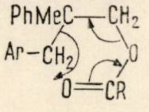
[204] a. N. H. Cromwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1857 (1947);
b. R. E. Lutz and C. J. Kibler, *ibid.*, **62**, 360 (1940).

[205] G. Holt and E. D. Hughes, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1666.

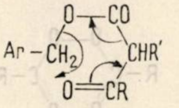
[206] a. A. C. Cope, M. M. Martin and M. A. McKervey, *Quart. Rev.*, **20**, 119 (1966)
b. D. K. Bloomfield and K. Bloch, *J. Biol. Chem.*, **235**, 337 (1960).

[207] a. C. G. Swain and H. B. Boyles, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 870 (1951);
R. Hamelin, *Bull. Soc. Chim. France*, **1961**, 915, 926;
M. Anteunis, *J. Org. Chem.*, **26**, 4214 (1961); **27**, 596 (1962);
b. T. Eicher, in "The Chemistry of the Carbonyl Group" (S. Patai, ed.), Interscience Publ., New York, 1966, p. 648, 662.
c. E. C. Ashby, R. B. Duke and H. M. Neumann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1964(1967).
E.C. Ashby, *Quart. Rev.*, **21**, 259 (1967).

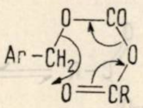
[208] Ya. K. Syrkin, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **105**, 1018 (1955).



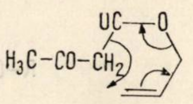
XXVII



XXVIII



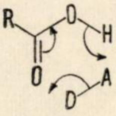
XXIX A



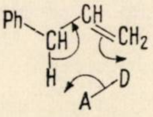
XXIX B

The reported [209] formation of amides on treating mixed anhydrides of carboxylic and carbonic acids with amines, which was interpreted by Grob [210] in the framework of his fragmentation scheme, could also involve a cyclic transition state similar to XXIX A if the formation of a mixed amide preceded the decarboxylation. The formation of allylacetone or of allenic esters on decarboxylative pyrolysis of allyl acetoacetate[211,212] or propargyl acetoacetates, [212-214] respectively, could involve the shift of an acetonyl group XXIX B in a process (vii).

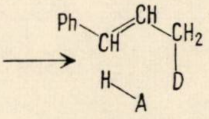
Processes (v), (vii) and (xi) which have a triad of atoms common to both cyclomers are most amply illustrated; we think this to be due to the incipient allylic resonance in the transition state, which is more pronounced when the end carbon atoms of the allylic system are replaced by oxygen atoms, giving rise to carboxyl resonance. It is likely, therefore, that some kind of cyclic complex be involved in the isotopic hydrogen exchange between carboxylic acids and water (XXX, A = OH), process (xi), or in allylic rearrangements (XXXI → XXXII).



XXX



XXXI



XXXII

Processes (iii), (v), (ix), (xi) and (xiii) can proceed with suitable substituents without changing the structure of the starting materials. Such degenerate processes (automerizations) can be detected only by special techniques (isotopic labelling, high-temperature NMR). Replacement of a double bond by a cyclopropane ring lowers the bond energies, hence the activation energy of the process, as illustrated by homotropylidene and bullvalene. It is interesting to speculate if other automerizations can exist, for instance in diacyl peroxides XXXIII by process (v), which

---

[209] D. A. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 3636 (1953);
R. A. Boissonas, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 874 (1951).

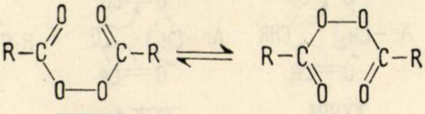
[210] C. A. Grob, *Experientia*, **13**, 126 (1957); *Bull. Soc. Chim. France*, **1960**, 1360; "Theoretical Organic Chemistry", Butterworths, London, 1959, p. 114; *Gazz. Chim. Ital.*, **92**, 902 (1962).
C. A. Grob and P. W. Schiess, *Angew. Chem.*, **79**, 1 (1967).

[211] W. Kimel and A. C. Cope, *J. Amer. Chem. Soc.*, **65**, 1992 (1943).

[212] G. I. Samokhvalov, M. A. Miropolskaya, L. V. Lukyanova and N. A. Preobrazhenski, *Zhur. obshchei Khim.*, **27**, 2501 (1957).

[213] G. I. Samokhvalov, M. A. Miropolskaya and S. Ya. Melnik, "Voprosy Khimii Terpenov i Terpenoidov", Akad. Nauk Litovsk. S.S.R., Vilnyus, 1959, p. 179.

[214] W. Kimel and N. W. Sax (to Hoffmann – La Roche, Inc.), U.S. Pat. 2, 661, 368 (Dec. 1, 1953), *Chem. Abstr.*, **49**, 1784 (1955).


XXXIII

could be evidenced by NMR measurements on ^{17}O-labelled compounds. The chelate hydrogen bonds in 1,3-diketones and in pyrromethenes or porphyrins also illustrate an automerization process (iii).[215] Some of these predicted reactions are under study in our laboratory.

Acknowledgement. The author thanks Miss Cornelia Uncuţa and Mr. Dan Fărcaşiu for discussions.

---

[215] M. Gorodetsky, Z. Luz and Y. Mazur, *J. Amer Chem. Soc.*, **89**, 1183 (1967); C. A. Grob and H. J. Wilkens, *Helo. Chim. Acta*, **50**, 725 (1967); G. Dudek, *J. Org. Chem.*, **32**, 822 (1967); H. Suhr, "Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie", Springer Verlag, Berlin, 1966, p. 302—4.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 899–903 (1967)

PYRYLIUM SALTS OBTAINED BY DIACYLATION OF OLEFINS. XVII[1]

ACYLATIONS WITH ACID CHLORIDES CATALYZED BY PERCHLORIC ACID

D. FĂRCAȘIU, CORNELIA UNCUȚA and A. T. BALABAN
Institute for Atomic Physics, P. O. Box 35, Bucharest

Received March 27, 1967

The acylation reactions leading to pyrylium salts, with acid chlorides and concentrated aqueous or anhydrous perchloric acid are described. The acylation occurs with moderate yields in the case of acetyl chloride (smaller than for acetic anhydride) and with very small yields in the case of benzoyl chloride. The reaction is slow and, for the tertiary alcohols or chlorides as olefin precursors, more cleanly than with other acylating systems.

Among the various acylating systems employed for the olefin diacylation to pyrylium salts, perhaps the most familiar are the acid chloride — aluminium chloride [2] and acid anhydride — perchloric acid [3,4] systems. We report now the results obtained with the acylating system consisting of acid chlorides and perchloric acid.

The catalysis by Brönsted acids in the Friedel - Crafts acylation of aromatics with acid chlorides was observed by Belton and co-workers, [5] who employed concentrated sulphuric acid. The use of perchloric acid for this purpose was described by Dorofeenko and co-workers,[6] and by Corriu and Dabosi.[7] However, no attempt to perform olefin diacylation to pyrylium salts by this procedure has as yet been published.

We studied the synthesis of some pyrylium salts, from *t*-butyl chloride, *t*-butanol, mesityl oxide, and diacetone alcohol, by treating them with acetyl chloride— or benzoyl chloride — perchloric acid mixtures.

---

[1] Part XVI, A. T. Balaban, E. Romaș and C. Renția, *Tetrahedron*, **22**, 1 (1966).

[2] A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, *Liebigs Ann. Chem.*, **625**, 74 (1959).

[3] A. T. Balaban and C. D. Nenitzescu, a. *Org. Synth.*, **44**, 98 (1964); b. *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3573.

[4] P. F. G. Praill and A. L. Whitear, *Proc. Chem. Soc.*, **1959**, 312; *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3573.

[5] J. G. Belton, N. W. Nowlan, and T. S. Wheeler, *Sci. Proc. Royal Dublin Soc.*, **25**, 19 (1949).

[6] a. G. N. Dorofeenko and V. I. Dulenko, *Zhur. obshchei Khim.*, **31**, 3145 (1961); b. G. N. Dorofeenko, S. V. Krivun, V. I. Dulenko and Yu. A. Zhdanov, *Uspekhi Khim.*, **34**, 219 (1965).

[7] R. Corriu and G. Dabosi, *Compt. rend.*, **262 C**, 1088 (1966).

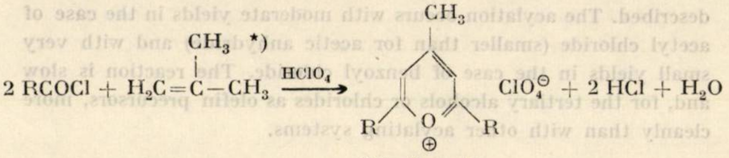
Taking into account that commercial concentrated (72%) perchloric acid contains about three moles of water per mole of acid, one can visualize the acylation as being produced by the anhydride (I) resulting from the reaction between the organic acid (II) (formed as a result of the hydrolysis of some chloride, III) and the excess of acid chloride. Such a process may be a rapid one[8]:

$$\underset{\mathrm{III}}{\mathrm{RCOCl}} + \mathrm{H_2O} \overset{\mathrm{HClO_4}}{\rightleftarrows} \underset{\mathrm{II}}{\mathrm{RCOOH}} + \mathrm{HCl} \qquad (1)$$

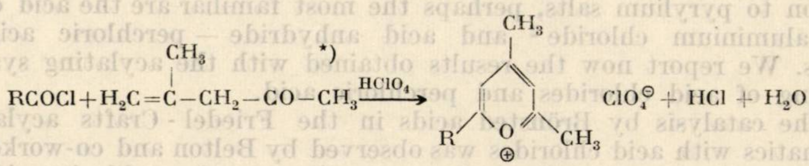
$$\underset{\mathrm{II}}{\mathrm{RCOOH}} + \underset{\mathrm{III}}{\mathrm{RCOCl}} \rightleftarrows \underset{\mathrm{I}}{(\mathrm{RCO})_2\mathrm{O}} + \mathrm{HCl} \qquad (2)$$

Consequently, we tried also a dichloromethane solution of anhydrous perchloric acid as catalyst. The similarity of the acylation with concentrated aqueous and with anhydrous perchloric acid (and the differences between these and the acylation with perchloric acid and acid anhydride) led us to conclude that in the first case it is also the acid chloride which gives the acylation reaction.

The pyrylium salts synthetized were 2,4,6-trimethyl- (IV), 2,6-diphenyl-4-methyl- (V), and 2,4-dimethyl-6-phenyl-pyrylium perchlorate (VI):



IV, R = Me
V, R = Ph



IV, R = Me
VI, R = Ph

*) formed by the given precursors.

The results are presented in Table 1.

From the data given in table 1 one can see that the perchloric acid was in fact effective as catalyst in the acylations to pyrylium salts with acetyl chloride (that is with aliphatic acid chlorides). The yields are smaller than those given by the perchloric acid—acetic anhydride system.[3,4] With anhydrous perchloric acid, in two (Nos. 6 and 8) of three cases (Nos. 3, 6 and 8) studied, the yields were still smaller; the anhydrous perchloric acid also diminishes the yield of 2,4,6-trimethylpyrylium perchlorate, when used as catalyst in acylations with acetic anhydride (Nos. 11 and 12 in the table, compared with the yield given in ref. 3, 4). This may be a medium effect as well, due to the dichloromethane employed as solvent for the perchloric acid.

---

[8] a. D. P. N. Satchell, *Quart. Rev.*, **17**, 160 (1963); b. P. F. G. Praill, "Acylation Reactions. Their Applications and Mechanisms", Pergamon Press, Ltd., Oxford, 1963, p. 33

Table 1

Pyrylium salts obtained by acylation with acid chlorides – perchloric acid mixtures [a]

No.	Substrate (moles)	Acylating agent (moles)	Perchloric acid (moles)	Pyrylium salt	Yield %	M.p. °C [b]
1	*t*-Butyl chloride (0.1)	AcCl (1.8)	72% (0.1)	IV [c]	26	242
2	*t*-Butyl chloride (0.1) [d]	AcCl (1.8)	72% (0.1)	IV [c]	6	250
3	*t*-Butyl chloride (0.05)	AcCl (0.75)	Anhydrous (0.045)	IV [c]	27	250
4	*t*-Butanol (0.1)	AcCl (1.8)	72% (0.1)	IV [c]	21	250
5	Mesityl oxide (0.1)	AcCl (1.8)	72% (0.1)	IV [e]	40	246–8
6	Mesityl oxide (0.05)	AcCl (0.75)	Anhydrous (0.045)	IV [e]	27	238–40
7	Diacetone alcohol (0.1)	AcCl (1.8)	72% (0.1)	IV [e]	35	247–8
8	Diacetone alcohol (0.05)	AcCl (0.75)	Anhydrous (0.045)	IV [e]	19	248
9	*t*-Butyl chloride (0.05)	BzCl (0.5)	72% (0.05)	V [c]	1.7	265 [f]
10	Diacetone alcohol (0.05)	BzCl (0.5)	72% (0.05)	VI [e]	Very small	188 [g]
11	*t*-Butyl chloride [d] (0.045)	Ac_2O (0.5)	Anhydrous (0.045)	IV [e]	33	250
12	*t*-Butanol [d] (0.045)	Ac_2O (0.85)	Anhydrous (0.045)	IV [e]	32	245–6

a. Conditions are given in the Experimental Part. The reaction time was about 65 hours unless otherwise stated. *b.* Crude product unless otherwise stated. *c.* The reaction mixture before the precipitation of pyrylium salt with ether was clear, light-brown. *d.* Reaction time: 18 hours. *e.* The reaction mixture was black (see *c* above). *f.* Recrystallized from acetic acid; the m.p. of the analytically pure product, 270°.[2] *g.* Recrystallized from water; the m.p. of the analytically pure product, 195°.[2]

The reactions are much slower than with acetic anhydride (see ref. 4 and Nos. 11 and 12 in the table). After 18 hours at room temperature, the reaction with *t*-butyl chloride was far of complete (compare Nos. 1 and 2 in the table). This fact indicates that the process described by the equations (1) and (2) is slow, in our experimental conditions. However, this finding cannot be extrapolated for the same reaction in other conditions, or with other catalysts (see for instance ref.[9]).

From the preparative viewpoint the acetylations with acetyl chloride – perchloric acid could be of value for sensitive substrates, since in the case of tertiary alcohol or tertiary chloride the final reaction mixtures were light coloured. In the case of mesityl oxide or diacetone alcohol, the final mixture was as dark as for the acylations with acetic anhydride, but the pyrylium salt thoroughly washed with ether became almost white.

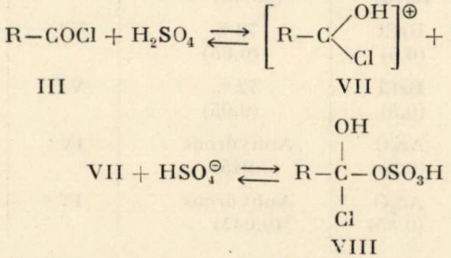
---

[9] D. Fărcașiu, A. T. Balaban and M. Gutmann, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 727 (1964).

In addition, this system is a very selective one for the substrates which could give two pyrylium salts (as for instance 2-methyl-2-butene[3b]). It was found[10] that acetylation of *t*-pentyl alcohol and of 2-methyl-2-butene gives after treatment with ammonia, 99 % and 97 % 2,3,4,6-tetramethylpyridine respectively, in the mixture with 2,6-dimethyl-4-ethylpyridine. In this respect, the acetyl chloride — perchloric acid mixture is similar or better than the acetyl chloride — beryllium chloride system, [11] being at the same time more convenient for handling than the latter.

Owing to the very small yields obtained in the benzoylation reactions leading to the pyrylium salts V and VI (Nos. 9 and 10 in the table) the acylation with aromatic acid chlorides catalyzed by perchloric acid seems to possess no preparative value, at least in the experimental conditions employed by us.

As to the acylation mechanism, one can make suppositions concerning the nature of the acylating species involved. From spectral studies it was shown that strong acids like sulphuric acid convert acetyl halides into halogenoacetyloxonium ions, VIIa.[12] In the case of benzoyl chloride, an addition product with the structure VIIIb was evidenced; an equilibrium between VII and VIII was assumed in both cases [13] :



$$\underset{\text{III}}{R-COCl} + H_2SO_4 \rightleftarrows \underset{\text{VII}}{\left[R-C\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right]^{\oplus}} + HSO_4^{\ominus}$$

$$\text{VII} + HSO_4^{\ominus} \rightleftarrows \underset{\text{VIII}}{R-\overset{\overset{\textstyle OH}{|}}{\underset{\underset{\textstyle Cl}{|}}{C}}-OSO_3H}$$

a. R = Me
b. R = Ph

It was assumed that the species able to promote acylation may be either VII or VIII, or both*; the intervention of acylium cations in any form was considered improbable. [7]

We consider the so far available data as being insufficient for a definitive conclusion. We point out that a pronounced selectivity towards aromatic substrates (considered as an argument for the exclusion of acylium ions as acylating species in acid chlorides—sulphuric acid mixtures[7]) is encountered in some cases even for pure acyl perchlorates. [6b,15]

---

*) The possibility of a diversity of mechanisms in Friedel — Crafts acylations was discussed also by Gore. [14]

[10] D. Fărcaşiu, D. Cristu and A. T. Balaban, to be published.

[11] A. T. Balaban, A. Barabas and M. Fărcaşiu, *Chem. and Ind.*, **1962**, 781.

[12] A. Casadevall, G. Cauquil and R. Corriu, *Bull. Soc. chim. France*, **1964**, 204.

[13] R. Corriu, C. Coste and G. Dabosi, *Compt. rend.*, **261**, 3632 (1965).

[14] P. H. Gore, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1627 (1962).

[15] H. Burton and P. F. G. Praill, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 827.

EXPERIMENTAL

Materials. Acetyl chloride, acetic anhydride, benzoyl chloride, 72% perchloric acid, *t*-butanol and diacetone alcohol were commercial *p.a.* preparates.

t-Butyl chloride was obtained from *t*-butanol, and concentrated hydrochloric acid.[16] Mesityl oxide was obtained from diacetone alcohol, by distillation with iodine.[17] The purity of the substrates was checked by gas – liquid chromatography and by infrared spectra. Anhydrous perchloric acid[18] was a dichloromethane solution, containing ca. 90 mg $HClO_4$ per ml of solution, as indicated by titration.

Procedure of acylations. The substrate was added to the acylating agent, then into the solution which was stirred and cooled below $-5°$, the perchloric acid solution was introduced dropwise with such a rate that the temperature did not exceed 0°. The mixture was stirred for two hours in the cooling bath, then allowed to stand for about 65 hours at room temperature. The initially yellow solution became light-brown, but remained clear in the case of *t*-butyl chloride and *t*-butanol. With mesityl oxide and diacetone alcohol, the solution darkened slowly and finally it became black.

The reaction mixture was cooled in an ice bath, and poured into 200 ml ether. After thirty minutes the pyrylium salt was filtered off and washed with ether until the washings remained colourless. The trimethylpyrylium perchlorate thus obtained was white or light gray. If the product is not washed immediately after filtration, the dark byproducts cannot be completely removed later.

The pyrylium perchlorates V and VI had to be recrystallized from acetic acid and water respectively, because the crude products were too impure (VI did not even crystallize, but separated as a tar when the reaction mixture was treated with ether).

Acknowledgements : The authors thank Mrs. E. Romaş for the IR spectra, Mrs. D. Cristu for the G.L.C. analyses and Mr. A. Barabaş for the preparation of anhydrous perchloric acid.

---

[16] J. F. Norris and A. W. Olmsted, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **1**, 144 (1941).

[17] J. B. Conant and N. Tuttle, *ibid.*, p. 345.

[18] F. Klages and P. Hegenberg, *Angew. Chem.*, **74**, 902 (1962).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 905–911 (1967)

CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DES THIAZOLES. XVII

LES SYNTHÈSES ET LES PROPRIÉTÉS DE QUELQUES NOUVEAUX DÉRIVÉS DIPHÉNYL-2,4 MÉTHYL-5 THIAZOLIQUES

AL. SILBERG, Z. FRENKEL, L. SZOTYORI et EUGENIA STANCIU

Laboratoire de Chimie Organique, Faculté de Chimie, Université Babeş-Bolyai, Cluj, str. Arany János, 11

Reçu le 14 décembre 1966, révisé le 6 mars 1967

On a étudié les produits de condensation de la thiobenzamide avec des nitro- et méthyl-α-bromopropiophénones. On a nitré ces dérivés de thiazole pour établir l'influence des substituants préexistants sur le déroulement de la réaction. Les produits obtenus peuvent avoir quelque importance thérapeutique ou des applications dans la technique photographique.

L'importance toujours grandissante pour la thérapeutique moderne des dérivés nitroaromatiques[1–3] et nitrohétérocycliques, [4,5] de même que l'accentuation en quelques cas des effets curatifs par l'introduction des groupes méthyliques dans la molécule,[6,7] nous ont déterminé d'essayer la synthèse de quelques nouveaux dérivés diphényl-2, 4 méthyl-5 thiazoliques, les noyaux phényliques étant substitués par des groupes nitro et méthyliques. Au cours du présent ouvrage on a également étudié la manière dont le substituant préexistant sur l'un des noyaux aromatiques influence le déroulement de la réaction de nitration.

Par ces synthèses on a obtenu entre autres produits, des dérivés dinitro, qui peuvent avoir quelque importance pour la technique photographique.[8]

Pour obtenir les dérivés thiazoliques indiqués on a condensé la thiobenzamide (I) en milieu d'alcool éthylique avec des α-bromopropio-

---

[1] E. Ciorănescu, « Medicamente de sinteză », IIe éd., Ed. Tehnică, Bucarest, 1966, p. 672.

[2] E. Jucker, *Forschr. der Arzneimittelforschung*, **8**, 43 (1965).

[3] G. S. Lum et P. K. Smith, *J. Pharmacol.*, **119**, 284 (1957).

[4] G. Gever et collab., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 2277 (1955).

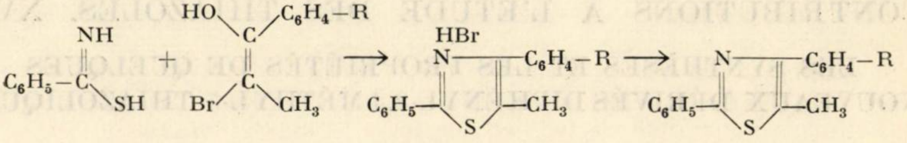
[5] E. Ciorănescu, « Medicamente de sinteză », IIe éd., Ed. Tehnică, Bucarest, 1966, p. 561.

[6] C. V. Gheorghiu, I. Stoicescu-Crivetz, C. Budeanu, El. Budeanu, M. Alexa-Petrovanu, L. Măndăşescu, N. Constantinescu, A. Toma et Gr. Stavri, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Fil. Iaşi*, **4**, 163, 179 (1953).

[7] R. Oţeleanu, *Farmacia*, **14**, 269 (1966).

[8] Renker-Belipe, *Brit. Pat.*, 1008631, 3 Nov., 1965; *Chem. Abstr.*, **64**, 7578 (1966).

phénones substituées sur le noyau aromatique avec un groupe méthylique ou nitro (IIa —IIf). [9,10]



IIa R = *o*-CH_3
IIb R = *m*-CH_3
IIc R = *p*-CH_3
IId R = *o*-NO_2
IIe R = *m*-NO_2
IIf R = *p*-NO_2

IIIa R = *o*-CH_3
IIIb R = *m*-CH_3
IIIc R = *p*-CH_3
IIId R = *o*-NO_2

IVa R = *o*-CH_3
IVb R = *m*-CH_3
IVc R = *p*-CH_3
IVe R = *m*-NO_2
IVf R = *p*-NO_2

Ce mécanisme de réaction nous montre que les phényl-2 tolyl-4 méthyl-5 thiazoles sont isolés dès le commencement sous forme de bromhydrates stables (IIIa, IIIb, IIIc), parce que dans ces cas, il est très probable que l'azote hétérocyclique soit devenu plus basique sous l'influence du substituant électron-donneur du noyau tolylique. Dans le cas des nitrophényl-4 dérivés IVa et IVb, le substituant nitro provoque une diminution de la basicité de l'azote hétérocyclique et par la suite, dans les conditions de cette réaction, on ne peut plus isoler les bromhydrates stables des produits.

Une seule exception est fournie par le nitrodérivé IIId, où, très probablement à cause d'un effet stérique du groupe nitro situé en position *ortho*, la coplanarité de la molécule et implicitement l'effet de conjugaison entre l'hétérocycle et le phényle dans la position 4 disparaissent ; c'est ainsi que la densité électronique de l'azote hétérocyclique n'est plus diminuée par le substituant, ce qui permet la formation d'un bromhydrate stable.

On a obtenu les bases libres par la macération des bromhydrates en ammoniac conc., ou par leur dissolution en SO_4H_2 conc. (réaction accompagnée de dégagement d'acide bromhydrique) et du renversement de la solution acide sur glace.

Par la deuxième méthode, les petites quantités de thioesters qui pourraient accompagner les bromhydrates subiraient une cyclisation concomitante. [11]

En nitrant les produits avec du mélange nitrant en excès, [12,13] on a voulu établir le nombre et les positions des groupes nitro introduits par nitration, en fonction de la nature du substituant préexistant sur le noyau phénylique.

---

[9] L. Szotyori, N. Almási, L. Fey et M. Domokos, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 545 (1964).

[10] N. Almási, L. Szotyori et M. Domokos, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 531 (1964).

[11] A. Silberg, I. Simiti et H. Mantsch, *Chem. Ber.*, **94**, 2887 (1961).

[12] A. Silberg, Z. Frenkel et L. Cormos, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **1**, 273, (1963).

[13] B. S. Friedeman, H. Sparks et B. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 2262 (1937).

Pour établir les positions où on introduit par nitration les groupes nitro, nous nous sommes guidés d'après les données suivantes de la littérature :

1. les phénylthiazoles non substitués ou substitués avec des substituants de premier ordre, sont nitrés dans la position *para* du noyau phénylique, les positions *ortho* étant bloquées à cause de quelques empêchements stériques. Il n'y a que de cas exceptionnels où des phényl dérivés *o*, *o*-dinitro pourraient se former. Le noyau thiazolique accomplit le rôle d'un substituant électron-donneur [13-16] ;

2. les phényl-2 thiazoles substitués dans la position 4 avec un substituant de second ordre forment par nitration un mélange de *p*- et *m*-nitrophényl-dérivés [12] ;

3. les phényl-4 thiazoles substitués dans la position 2 avec un substituant électron-accepteur (de second ordre) sont nitrés de la même manière que les dérivés des phényl-thiazoles non substitués [16] ;

4. le caractère aromatique du noyau thiazolique [17-19] permet d'établir une analogie entre les substances synthétisées par nous et le diphényle, respectivement le triphényle. [12] En ce qui concerne ces derniers, on peut constater que le substituant greffé sur l'un des noyaux aromatiques provoque seulement une perturbation électronique très faible dans un autre noyau de la molécule, ce qui pratiquement n'a aucune influence sur le mécanisme de la substitution.[20] Par exemple, le diphényle —même s'il possède un substituant de second ordre sur l'un des noyaux — sera nitré dans les positions *o* et *p* de l'autre noyau. [21] ;

5. en nitrant le méthyl-2 diphényl-4, 5 thiazole on a obtenu le méthyl-2 di(*p*-nitro-phényl)-4, 5 thiazole. [22]

Par la nitration du phényl-2 nitrophényl-4 méthyl-5 thiazole (IIId, IVe et IVf) on a isolé des produits unitaires, qui contiennent encore un groupe nitro dans la molécule.

Connaissant le fait que dans ces cas le substituant électron-accepteur n'était pas greffé directement sur le cycle thiazolique, nous avons supposé dès le début que la nitration de ces produits a lieu d'une manière analogue que pour les cas cités dans la littérature aux points 4 et 5. Nous avons obtenu une preuve encore plus concluante, par la synthèse du phényl-2 (*p*-nitrophényl)-4 thiazole, nitré dans les mêmes conditions que les produits

---

[14] H. Erlenmeyer, C. Becker, E. Sorkin, H. Bloch et E. Suter, *Helv. Chim. Acta*, **30**, 2058 (1947).

[15] A. H. Cook, I. M. Heilborn et K. I. Reed, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 182.

[16] A. Silberg, A. Benkö et A. Panczél, *Studii şi cercetări chim.*, Acad. R.P.R., **13**, 655 (1965).

[17] R. Elderfield, « Heterocyclic Compounds », vol. 5, p. 490, Ed. J. Wiley et Sons, Inc. New York 1957.

[18] J. Metzger et A. Pullman, *Bull. Soc. Chim. France*, **1948**, 1166.

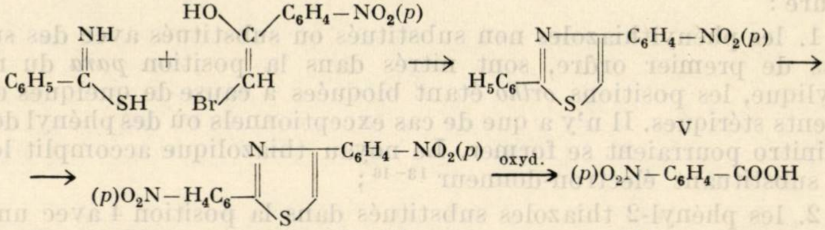
[19] H. Erlenmeyer et collab., *Helv. Chim. Acta*, **23**, 1262 (1940) ; **31**, 1978 (1948).

[20] B. Pullman, *Bull. Soc. Chim. France*, **1948**, 533.

[21] W. S. M. Grieve et D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 968.

[22] E. Ochiai, T. Kakuda, I. Nakayama et G. Masuda, *J. Pharm. Soc. Japan*, **59**, 462 (1939) ; *C.* **1941**, 1807.

IIId, IVe et IVf, et dont le produit de nitration VI a fourni par dégradation oxydative, l'acide *p*-nitrobenzoïque VII.

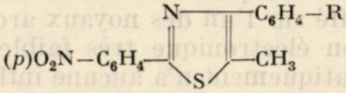


V

VI VII

Ces résultats expérimentaux montrent que pour les diphényl-2, 4 thiazoles même l'existence des substituants puissamment électron-accepteurs sur le phényle de la position 4 n'a aucune influence sur la substitution électrophile de l'autre phényle.

En conclusion : par la nitration des produits IIId, IVe et IVf il ne se forme pratiquement que le (*p*-nitrophényl)-2(*o*, *m* ou *p*-nitrophényl)-4 méthyl-5 thiazole (VIIIa-VIIIc).



VIIIa R = *o*-NO_2

VIIIb R = *m*-NO_2

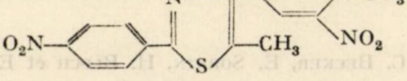
VIIIc R = *p*-NO_2

Les tolyldérivés étudiés (IVa et IVc), nitrés dans les conditions déjà indiquées, forment des produits qui possèdent deux groupes nitro.

En tenant compte de l'indication du point 1, nous pouvons montrer que l'une des fonctions nitro est certainement localisée dans la position *para* du phényle de la position 2.

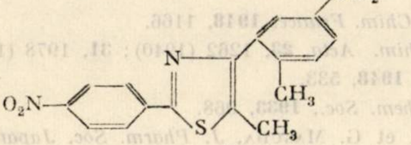
En ce qui concerne la position du deuxième groupe nitro, les indications données aux points 1 et 3 nous ont mené à la conclusion que ce groupe est greffé sur le radical tolylique, sa place étant déterminée, pour chaque cas étudié, par les effets d'orientation du radical méthylique et du cycle thiazolique sur la nitration du noyau tolylique.

Sur la base de ces considérations on peut attribuer certainement au produit de nitration du phényl-2 (*p*-tolyl)-4 méthyl-5-thiazole (IVc) la formule suivante :

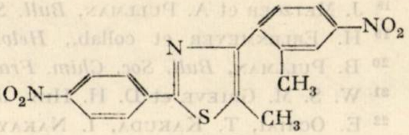


IX

En tenant compte des mêmes arguments, le produit de nitration du *o*-tolyldérivé (IVa) a très probablement la structure X, bien que la formule XI ne soit non plus exclue.



X



XI

La méthode de la dégradation oxydante ne permet pas dans ce cas une distinction nette entre les structures X et XI, parce que, dans les deux cas, il se formerait un mélange d'acide *p*-nitrobenzoïque et nitro-4 phtalique.

En comparant les spectres IR du produit IX contenant des groupes méthyle et nitro avoisinants, avec le spectre du produit X (XI), on peut constater quant à ce dernier un déplacement de la vibration NO_2 *as* vers des valeurs plus réduites qui sont caractéristiques des *m*- et *p*-nitrotolyldérivés.[23]

Tableau 1

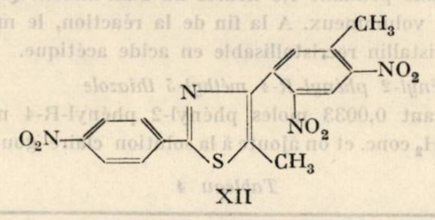
La substance	$as^{(NO_2)}$ cm^{-1}	$s^{(NO_2)}$ cm^{-1}
IX	1545, 1554	1350
X(XI)	1528, 1538	1352
o-nitrotoluène	1548	1362
m-nitrotoluène [24]	1531	1355
p-nitrotoluène	1525	1350

Le tolyldérivé IVb nitré dans les mêmes conditions forme, comme l'a montré l'analyse élémentaire, le trinitrodérivé XII.

La présence, dans ce cas, de trois groupes nitro dans la molécule, a été prouvée aussi par la réduction catalytique à l'aide du nickel Raney, le volume d'hydrogène consumé étant précisément égal au volume calculé.

La réduction a été accomplie en solution d'alcool éthylique, à la pression atmosphérique et à la température ambiantes.

Basé sur les mêmes considérations que dans le cas des dérivés IX et X, et tenant compte que, au dérivé IVb, la greffe en *ortho* d'un deuxième groupe nitro sur le noyau phénylique dans la position 4 du cycle thiazolique est favorisée en même temps par tous les autres substituants de ce noyau phénylique, on peut attribuer certainement au produit de nitration XII la structure suivante :



XII

Le spectre IR du dérivé XII présente deux bandes, à 1540 et 1548 cm^{-1} pour les vibrations correspondant au groupe NO_2 *as* et une bande à 1352 cm^{-1} correspondant au NO_2 *s*.

---

[23] M. Avram et Gh. D. Mateescu, « Spectroscopia în infraroşu, aplicaţii în chimia organică », Ed. Tehnică, Bucarest, 1966, p. 370.

[24] J. F. Brown jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6341 (1955).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Phényl-2 tolyl-4 méthyl-5 thiazoles (IVa-IVc)

Un mélange de 0,01 mole (2.27 g) méthyl-α-bromopropiophénone (IIa, IIb ou IIc), 0,01 mole thiobenzamide (1,37 g) et 7,5 ml éthanol absolu est refluxé pendant 2 heures au bain-marie. Par refroidissement de la solution, le bromhydrate se dépose (IIIa—IIIc) sous forme de précipité blanc cristallin.

Tableau 2

Substance	p.f.	Rend. %	Formule brute (poids mol.)	N % calculé	N % trouvé
IIIa	225°	85	$C_{17}H_{16}NSBr$ (346,1)	4,04	4,18
IIIb	184°	85	$C_{17}H_{16}NSBr$ (346,1)	4,04	3,78
IIIc	156°	85	$C_{17}H_{16}NSBr$ (346,1)	4,04	3,75
IVa	45°	presque quantitatif	$C_{17}H_{15}NS$ (265,2)	5,27	5,42
IVb	198°	—„—	$C_{17}H_{15}NS$ (265,2)	5,27	4,99
IVc	82°	—„—	$C_{17}H_{15}NS$ (265,2)	5,27	5,39

On a obtenu les bases libres (IVa—IVc) soit par la macération des bromhydrates avec un petit excès d'ammoniac conc., soit par la dissolution des bromhydrates en SO_4H_2 conc. et en versant la solution acide sur glace, après environ 5 minutes de repos. Dans ce cas il se forme également un précipité blanc cristallin recristallisable en acide acétique. Dans le cas du dérivé IVa le produit initial qui est huileux se recristallise dans un mélange d'éthanol/ligroïne.

Phényl-2 nitrophényl-4 méthyl-5 thiazoles (IIId, IVe, IVf)

A une solution de 0,01 mole (1,37 g) thiobenzamide en 5 ml alcool éthylique absolu on ajoute une solution chaude de 0,01 mole (2,58 g) nitro-α-bromopropiophénone (IId, IIe ou IIf) et le mélange est refluxé pendant 1,5 heures au bain-marie. Quelques minutes après on obtient un précipité jaune, volumineux. A la fin de la réaction, le mélange est refroidi et on filtre le précipité jaune cristallin recristallisable en acide acétique.

Tableau 3

Substance	p.f.	Rend. %	Formule brute (poids mol.)	N % calculé	N % trouvé
IIId	244°	45	$C_{16}H_{13}O_2N_2SBr$ (377,1)	7,42	7,63
IVe	145°	82	$C_{16}H_{12}O_2N_2S$ (296,2)	9,49	9,40
IVf	152°	85	$C_{16}H_{12}O_2N_2S$ (296,2)	9,49	9,08

La nitration du phényl-2 phényl-R-4 méthyl-5 thiazole

On dissout en agitant 0,0033 moles phényl-2 phényl-R-4 méthyl-5 thiazole ou son bromhydrate en 3,3 ml SO_4H_2 conc. et on ajoute à la solution claire goutte à goutte un mélange

Tableau 4

Substance	p.f.	Rend. %	Formule brute (poids mol.)	N % calculé	N % trouvé
VIIIa	151°	67	$C_{16}H_{11}O_4N_3S$ (341,2)	12,31	12,51
VIIIb	209°	69	$C_{16}H_{11}O_4N_3S$ (341,2)	12,31	12,60
VIIIc	235°	68,5	$C_{16}H_{11}O_4N_3S$ (341,2)	12,31	12,43
IX	218°	72	$C_{17}H_{13}O_4N_3S$ (355,2)	11,83	12,10
X(XI)	182°	70	$C_{17}H_{13}O_4N_3S$ (355,2)	11,83	12,11
XII	175°	70	$C_{17}H_{12}O_6N_4S$ (400,2)	14,00	13,86

de 1,33 ml d'acide azotique fumant (d = 1,51) et 2 ml d'acide sulfurique conc. A la fin de la nitration la solution acide est versée sur environ 70 g de glace. On obtient un précipité jaune, cristallin, recristallisable en acide acétique.

Phényl-2 (p-nitro-phényl)-4 thiazole (V)

La synthèse et la purification de ce dérivé sont identiques à celles du nitrodérivé IVf. On part de la thiobenzamide et de l'α-bromo-*p*-nitroacétophénone, et on obtient un précipité jaune cristallin avec le p.f. = 122—123°. Rendement environ 80%.

$C_{15}H_{10}O_2N_2S$(282,3) *calculé*: N 9,92%
trouvé : N 9,91%.

Di-(p-nitrophényl)-2, 4 thiazole (VI)

Ce produit est obtenu par la nitration du dérivé V, dans les conditions qu'on vient de décrire. C'est un précipité jaune cristallin recristallisable en acide acétique. P.f. = 213—214°. Rendement environ 75%.

$C_{15}H_9O_4N_3S$(327,2) *calculé* : N 12, 84%
trouvé : N 13,05% .

La dégradation oxydative du dérivé VI

On mélange 1g VI avec 6g de MnO_4K, 0,5g de NaOH et 120 ml d'eau ; après 5 heures de bouillonnement la solution aqueuse chaude est refroidie et filtrée. Par l'acidulation de la solution aqueuse on obtient un précipité blanc cristallin avec le p.f. = 225°, et qui après une seule recristallisation dans de l'eau aura le p.f. = 236—237°. En mélange avec l'acide *p*-nitrobenzoïque on n'obtient pas une dépression du point de fusion. Par la concentration de la solution acide à un volume d'environ 20 ml, suivie d'une extraction à l'éther, on obtient une nouvelle quantité d'acide *p*-nitrobenzoïque.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 913–922 (1967)

6-AZAURACIL DERIVATIVES WITH POTENTIAL CYTOSTATIC ACTIVITY. V*

THE SYNTHESIS OF 1-METHYL-5-MERCAPTO-6-AZAURACIL

C. CRISTESCU and VERONICA BADEA

Chemical Pharmaceutical Research Institute, Bucharest

Şos. Vitan 112

Received December 10, 1966

Routes to the 1-methyl-5-mercapto-6-azauracil are presented together with some aspects of the blockage and selective deblockage methods on 5-substituted 6-azauracil analogues. 5-Bromo-6-azauracil and 5-benzylthio-6-azauracil are transformed into IV or XVI. The methylation with methyliodide leads to the formation of V or XVII. Through the reduction of compounds XVI and XVII with sodium in liquid ammonia, 5-mercapto-6-azauracil and 1-methyl-5-mercapto-6-azauracil are formed. 1-Methyl-5-bromo-6-azauracil reacts with thiourea to form 1-methyl-6-azauracil-5-isothiouronium hydrobromide which on alkaline hydrolysis lead also to the formation of 1-methyl-5-mercapto-6-azauracil.

6-Azauracil, an uracil analogue hinders the growth of numerous microorganisms as well as the different tumours transplanted to mice.[1-4] The mechanism through which acts 6-azauracil has been revealed in a series of papers[5-9] which have pointed out that 6-azauracil is metabolized as uracil itself forming first 6-azauridine, which is transformed into 6-azauridine-5'-phosphate, in the same way as uracil.

---

* This paper was presented at the XXVth International Congress of Pharma ceutica Sciences. Prague, August 24–27, 1965 Part IV – *Pharmazie*, **18**, 339 (1963).

[1] R. E. Handschumacher and A. D. Welch, *Fed. Proc.*, **15**, 267 (1956).

[2] R. E. Handschumacher and A. D. Welch, *Cancer Research*, **16**, 965 (1956).

[3] F. Šorm, A, Jakubovic and L. Slechta, *Experientia*, **12**, 271 (1956).

[4] R. Schindler, *Science*, **125**, 548 (1957).

[5] R. E. Handschumacher, *Biochem. Biophys. Acta*, **23**, 428 (1957).

[6] J. Skoda and F. Šorm, *Biochem. Biophys. Acta*, **28**, 659 (1958).

[7] R. E. Handschumacher, *J. biol. Chem.*, **234**, 2992 (1959).

[8] R. E. Handschumacher, *J. biol. Chem.*, **235**, 764 (1960).

[9] V. Habermann and F. Šorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **23**, 2201 (1958).

In order to get some information about the mechanism of action of 5-mercapto-6-azauracil,[10] 1-methyl-5-mercapto-6-azauracil has been synthesized, in which the key ribozidation-position has been blocked with a methyl.

The methylation of as-triazines gives with low yields 2-methyl-as-triazines.[11] Lately J. Gut and coworkers [12] have made a systematic study of 6-azauracil methylation, and obtained with 7% yield, by direct methylation, 1-methyl-6-azauracil.

Prystaš and coworkers [13-14] block selectively the N_3 of 6-azauracil by treating the N_1-acetyl-derivative (obtained by acetylation) with diphenyldiazomethane, the diphenylmethyl group being able afterwards to be removed by hydrogenolysis.

In order to obtain 1-methyl-5-mercapto-6-azauracil (I) as a first synthesis path was used the blocking and the selective deblocking of N_1 and N_3 of 6-azauracil.

5-Bromo-6-azauracil [10,15] (II) is acetylated with acetic anhydride in good yields to 1-acetyl-5-bromo-6-azauracil (III) which reacts further in anhydrous medium with diphenyldiazomethane forming 3-diphenylmethyl-5-bromo-6-azauracil (IV). Through methylation with methyl iodide in alcohol and in presence of potassium hydroxide, 1-methyl-3-diphenylmethyl-5-bromo-6-azauracil (V) is obtained.

Reduction of V with hydrogen on Pd/C takes place with the simultaneous elimination of the diphenylmethyl-group and of the bromine-atom, 6-azauracil (VI) being thus formed. Reduction with sodium in liquid ammonia, 2 equivalents sodium to 1 mole of the compound, lead to the selective elimination of the bromine atom and the formation of 3-diphenylmethyl-6-azauracil (VII).

Attempts to synthesize 3-diphenylmethyl-6-azauracil-5-isothiouronium hydrobromide (VIII) and its methyl derivative (IX) through the reaction of IV and V respectively with thiourea, gave no results. On the basis of these results a method was approached in which the 3-position is blocked selectively with the difference that into position 5 is introduced a protected mercapto group.

5-Benzylthio-6-azauracil [16] (XIV) is acetylated with acetic anhydride in identical conditions with II and 1-acetyl-5-benzylthio-6-azauracil (XV) is obtained. The acetyl-derivative is treated afterwards with diphenyldiazomethane yielding 3-diphenylmethyl-5-benzylthio-6-azauracil (XVI).

---

[10] C. Cristescu and J. Marcus, *Pharmazie*, **16**, 135 (1961).

[11] E. Cattelain, *Bull. Soc. Chim. France*, **12**, 53, 59 (1945).

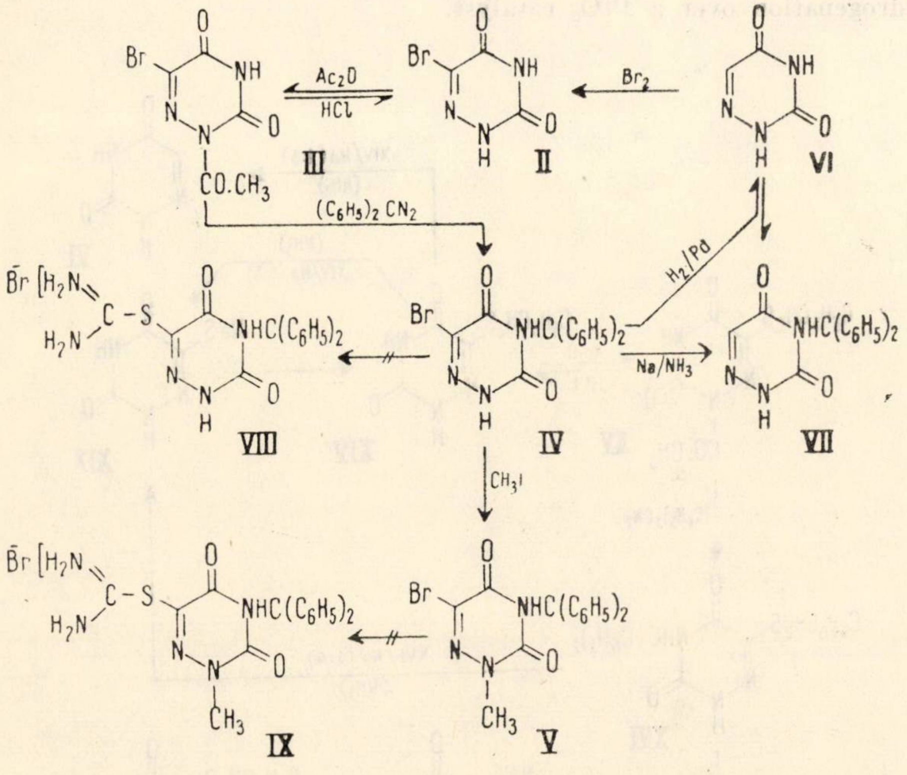
[12] J. Gut, M. Prystaš, J. Jonas and F. Šorm. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **26**, 974 (1961).

[13] M. Prystaš, J. Gut and F. Šorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **27**, 1572 (1962).

[14] M. Prystaš and F. Šorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **27**, 1578 (1962).

[15] P. K. Chang and T. L. V. Ulbricht, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 976 (1958).

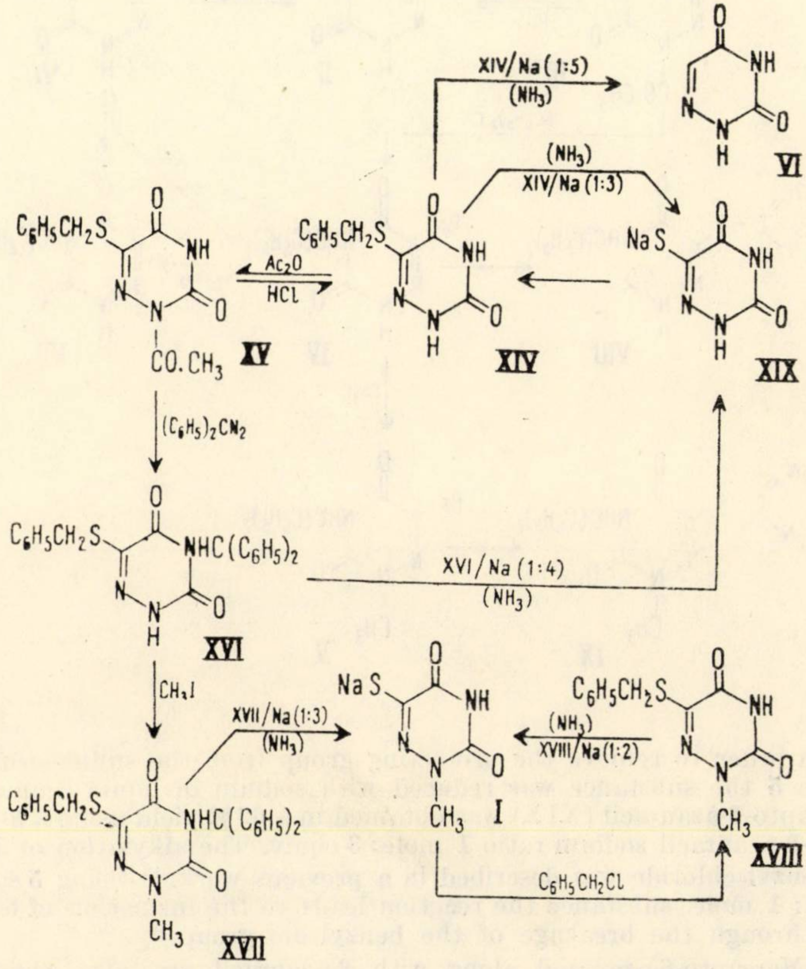
[16] C. Cristescu and T. Panaitescu, *Pharmazie*, **17**, 209 (1962).



In order to remove the protecting group from the sulfur-atom in position **5** the substance was reduced with sodium in liquid ammonia, 5-mercapto-6-azauracil (XIX) was obtained in a 62% yield using a 5-benzylthio-6-azauracil sodium ratio 1 mole: 3 equiv. The alkylation of XIX with benzyl chloride was described in a previous work.[16] Using 5 equiv. sodium : 1 mole substance the reaction leads to the formation of 6-azauracil through the breakage of the benzylthio group.

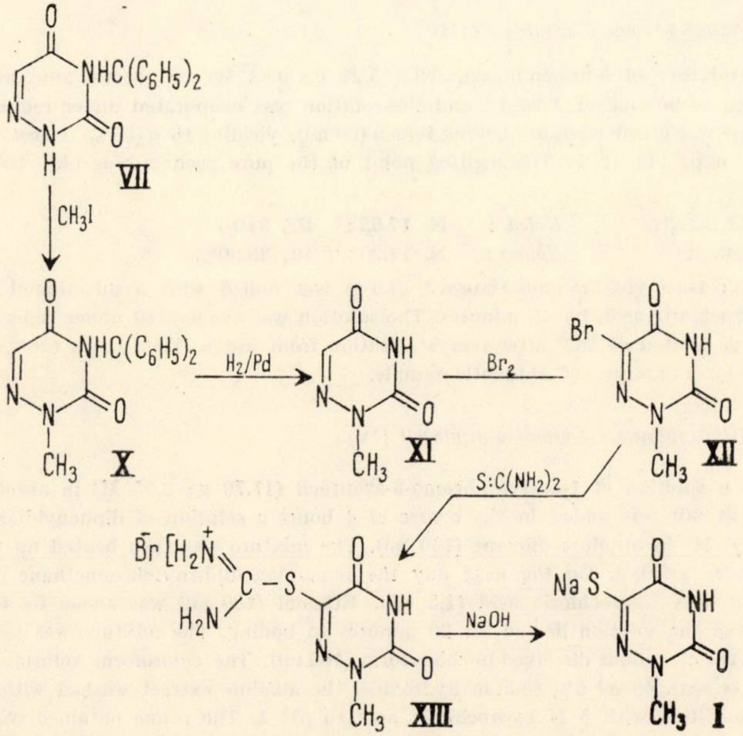
5-Mercapto-6-azauracil along with 6-azauracil was also obtained through the 3-diphenylmethyl-5-benzylthio-6-azauracil reduction in liquid ammonia in a 1 mole : 4 equiv. sodium ratio, yield 23%.

3-Diphenylmethyl-5-benzylthio-6-azauracil through methylation with methyl iodide in hydroalcoholic medium, in presence of sodium hydroxide, forms 1-methyl-3-diphenylmethyl-5-benzylthio-6-azauracil (XVII). Using 3 equiv. sodium : 1 mole substance 1-methyl-5-mercapto-6-azauracil (I) was obtained in very low yields from XVII ; this compound through benzyl-chloride alkylation leads to the formation of 1-methyl-5-benzylthio-6-azauracil (XVIII). The reduction with sodium of the benzyl-derivative forms a mixture from which 1-methyl-5-mercapto-6-azauracil and 1-methyl-5, 6-dihydro-6-azauracil were isolated. The latter was identical with the substance obtained from 1-methyl-6-azauracil through hydrogenation over a PtO_2 catalyst.


XIV/Na (1:5)
(NH₃)
VI
(NH₃)
XIV/Na (1:3)
XV
Ac₂O
HCl
XIV
XIX
(C₆H₅)₂CN₂
XVI/Na (1:4)
(NH₃)
XVI
CH₃I
XVII/Na (1:3)
(NH₃)
I
(NH₃)
XVIII/Na (1:2)
XVIII
C₆H₅CH₂Cl
XVII

These results prove that the sodium in liquid ammonia reduction may be applied to the removing of N_3-diphenylmethyl group as wellas to the removing of the sulfur protecting group, however this method lacks in selectivity leading to a mixture from where the individual compounds are isolated difficultly. Therefore it vas necessary to find a method which would be less laborious and would give satisfactory yields in the reduced substance.

Prystaš[14] obtains 3-diphenylmethyl-6-azauracil through acetylation of 6-azauracil and subsequent reaction with diphenyldiazomethane.



3-Diphenylmethyl-6-azauracil (VII) is methylated with methyl iodide and sodium hydroxide in hydroalcoholic medium, and 1-methyl-3-diphenylmethyl-6-azauracil (X) is obtained, which on hydrogenolysis over Pd/C catalysts yields 1-methyl-6-azauracil (XI) identical with the previously described compound. Through bromination of XI in water with excess of bromine, as described by Zee-Cheng and Cheng, [17] 1-methyl-5-bromo-6-azauracil (XII) results which reacts with thiourea in alcoholic medium and forms 1-methyl-6-azauracil-5-isothiouronium hydrobromide (XIII) with a 83% yield. The alkaline hydrolysis of XIII lead with good yields to the formation of 1-methyl-5-mercapto-6-azauracil.

In the above discussed work were presented, besides the synthesis of 1-methyl-5-mercapto-6-azauracil, some aspects in the research of the blockage and selective deblockage methods on the 5-substituted-6-azauracil nucleus.

---

[17] K. Y. Zee-Cheng and C. C. Cheng, *J. Org. Chem.*, **27**, 976 (1962).

EXPERIMENTAL

The melting points were determined on heating microscope stage. Analytical samples were dried at 20°/5 mm for 7 hours over P_2O_5.

1-Acetyl-5-bromo-6-azauracil (III)

A mixture of 5-bromo-6-azauracil (15.28 g; 0.08 M) and acetic anhydride (150 ml) was heated to boiling for 2 hours, and the solution was evaporated under reduced pressure. The residue was dissolved in dry boiling toluen (60 ml), yielding 16 g (80%) 1-acetyl-5-bromo-6-azauracil, m.p. 146–148°. The melting point of the pure product was 148–150° (from dry toluen).

$C_5H_4N_3O_3Br$	*Calcd.* :	N, 17.95 ;	Br, 34.15
(243.01)	*Found* :	N, 18.20 ;	Br, 33.90%

Hydrolysis : 1-acetyl-5-bromo-6-azauracil (0.5 g) was boiled with 5 ml ethanol and 0.5 ml N/10 hydrochloric acid, for 10 minutes. The solution was evaporated under reduced pressure. The residue melted at 232° after recrystallisation from water. Yield 0.4 g (98%) 5-bromo-6-azauracil on admixture of authentic sample.

3-Diphenylmethyl-5-bromo-6-azauracil (IV)

To a solution of 1-acetyl-5-bromo-6-azauracil (11.70 g; 0.05 M) in absolute dioxane (100 ml) at 60° was added in the course of 4 hours a solution of diphenyldiazomethane[18] (15 g; 0.07 M) in absolute dioxane (100 ml). The mixture was then heated up to 60° for 8 hours, under stirring. On the next day the remaining diphenyldiazomethane was removed by adding 5 N hydrochloric acid (1.3 ml). Ethanol (100 ml) was added to the reaction mixture and the solution heated for 20 minutes to boiling. The mixture was evaporated *in vacuo* and the oil residue dissolved in chloroform (100 ml). The chloroform solution was extracted 3 times with 65 ml 5% sodium hydroxide, the alkaline extract washed with chloroform (30 ml), acidified with 5 N hydrochloric acid to pH 2. The resine obtained was extracted 3 times with chloroform (100 ml). The dried chloroform solution was evaporated in vacuo and the residue was dissolved in boiling water-ethanol (1 : 3.5) ; yielding 15.5 g (85%), m.p. 192–3°. The analytical sample melted at 194–5° (from xilen).

$C_{16}H_{12}N_3O_2Br$	*Calcd.* :	N, 11.73 ;	Br, 22.31
(358.19)	*Found* :	N, 11.90 ;	Br. 22.10%

1-Methyl-3-diphenylmethyl-5-bromo-6-azauracil (V)

3-Diphenylmethyl-5-bromo-6-azauracil (13.5 g; 0.038 M) was dissolved in potassium hydroxide solution (2.51 g; 0.04 M in 450 ml absolute ethanol) and a solution of methyl iodide (11.10 g; 0.07 M in 7 ml absolute ethanol) was added within 10 minutes. After this operation the reaction mixture was stirred 4 hours at room temperature and then let to stand overnight. The precipitate was filtered. The concentration of the mother liquors gave a second crop. Total yield 8.5 g (60%), m.p. 174–8°. The melting point of the pure product was 148–9° (from ethanol).

$C_{17}H_{14}N_3O_2Br$	*Calcd.* :	N, 11.2 ;	Br, 21.4
(372.21)	*Found* :	N, 11.1 ;	Br, 21.6%

---

[18] L. I. Smith and K. L. Howard, *Org. Synth. Coll.*, Vol. III, Wiley, New York, 1955, p. 351.

Reduction of 3-diphenylmethyl-5-bromo-6-azauracil

a) *With hydrogen over paladium-on-charcoal*: 3-diphenyl-5-bromo-6-azauracil (1 g) was hydrogenated at 60° in ethanol (100 ml) on 5% paladium-on-charcoal (1 g). After 90 minutes the hydrogenolytic cleavage was finished. The filtrate of the hydrogenated mixture was evaporated to dryness *in vacuo* and the residue triturated with chloroform (100 ml). Crystallization of the residue from water yielded 0.27 g (90 %) 6-azauracil melting 270—272°, without depression when mixed with an authentic sample.

$C_3H_3N_3O_2$	*Calcd.*:	N, 37.1
(113.07)	*Found*:	N, 37.2%

b) *With sodium in liquid ammonia*: to a solution of 3-diphenylmethyl-5-bromo-6-azauracil (3.58 g; 0.01 M) in liquid ammonia (200 ml) at—50° was added a solution of sodium (0,69 g; 0.03 grame atom) in liquid ammonia (200 ml) in the course of 10 minutes. The mixture was evaporated at room temperature and the residue dissolved in water (30 ml) was filtered and extracted with 2 × 20 ml chloroform. The water layer was acidified with 10% hydrochloric acid to pH 2 and again extracted 2 times with chloroform (30 ml). The dried chloroform solution was evaporated *in vacuo* and the residue was crystallised from ethanol-water (1 : 2.5) to yield 2.5 g (90%) 3-diphenylmethyl-6-azauracil, m.p. 189—190° without depression when mixed an authentic sample.

$C_{16}H_{13}N_3O_2$	*Calcd.*:	N, 15.04
(279.28)	*Found*:	N, 15.10%

1-Acetyl-5-benzylthio-6-azauracil (XV)

A mixture of 5-benzylthio-6-azauracil (5.8 g; 0.025 M) and acetic anhydride (50 ml) was heated to boiling for 2 hours, and the solution was evaporated under reduced pressure. The residue was dissolved in dry boiling xilen (75 ml). Yielding 5.5 g (90 %) m.p. 165—8°. The melting point of the pure product was 174—5° after recrystallization from dry xilen.

$C_{12}H_{14}N_3O_3S$	*Calcd.*:	N, 15.15;	S, 11.56
(277.29)	*Found*:	N, 15.30;	S, 11.80%

Hydrolysis: 1-acetyl-5-benzylthio-6-azauracil (0.5 g) was boiled with 15 ml ethanol-water (2 : 1) and 1 ml hydrochloric acid conc., for 10 minutes 5-benzylthio-6-azauracil was precipitated after cooling. Yield 0.4 g (100 %), m.p. 224—6° (water-ethanol), without depression when mixed with an authentic sample.

3-Diphenylmethyl-5-benzylthio-6-azauracil (XVI)

To a solution of 1-acetyl-5-benzylthio-6-azauracil (20.77 g; 0.075 M) in absolute dioxan (100 ml) at 60°, was added in the course of 6 hours a solution of diphenyldiazomethane[18] (17 g; 0.087 M) in absolute dioxan (150 ml). The mixture was heated to 60—70° for 8 hours, under stirring. The remaining diphenyldiazomethane was removed by adding 5 N hydrochloric acid (1 ml). Ethanol (100 ml) was added to the reaction mixture and the solution heated for 30 minutes to boiling. The mixture was evaporated *in vacuo* and the oil residue dissolved in hot chloroform (150 ml) and the chloroform solution washed with 1 N sodium hydroxide (125 ml), and two 70 ml portion of water at 40°. After cooling, the product was filtered, washed with 1 N hydrochloric acid and water. The product was recrystallized from ethanol to yield 17 g (60 %) 3-diphenylmethyl-5-benzylthio-6-azauracil of m.p. 217—218°. The analytical sample melted at 220—221° from ethanol.

$C_{23}H_{19}N_3O_2S$	*Calcd.*:	N, 10.4;	S, 7.99
(401.46)	*Found*:	N, 10.3;	S, 8.15%

1-Methyl-3-diphenylmethyl-5-benzylthio-6-azauracil (XVII)

3-Diphenylmethyl-5-benzylthyo-6-azauracil (8 g ; 0.02 M) was dissolved in ethanol (400 ml) and 1 N sodium hydroxide (30 ml ; 0.03 M). A solution of methyliodide (4.26 g in 20 ml ethanol) was added within 20 minutes at 50—55°. The reaction mixture was stirred 90 minutes at this temperature and was cooled up to 0°. The crystals which had separated from the reaction mixture were filtered under suction. The first crop of crystals 4.5 g melted at 160—161°. Concentration of mother liquors afforded an additional crop of 0.7 g. Total yield 5.2 g (62%). The melting point of the pure product was 163—164° from ethanol.

$C_{24}H_{21}N_3O_2S$ *Calcd.* : N, 10.11 ; S, 7.71
(415.46) *Found* : N, 10.20 ; S, 7.90%

Reduction of 5-benzylthio-6-azauracil

a) *With sodium in liquid ammonia* (1 : 3) : to a solution of 5-benzylthio-6-azauracil (3.50 g ; 0.015 M) in liquid ammonia (330 ml) at —50° it was added a solution of sodium (1.04 g ; 0.045 g-atom) in liquid ammonia (150 ml) for 10 minutes. The mixture was evaporated at room temperature and the oil residue dissolved in water 65 ml and adjusted to pH 6.7 with 10% hydrochloric acid. The solid precipitate was filtered off. After recrystallization from ethanol : water (1 : 1) the yield is 1.1 g 5-benzylthio-6-azauracil with m.p. 224—226° without depression when mixed with an authentic sample. The mother liquors were evaporated under reduced pressure and theresidue dissolved in ethanol-water (1 : 1). The yellowish product 5-mercapto-6-azauracil sodium salts 1.3 g (62 %) had m.p. 327—9° (dec.).

$C_3H_2N_3O_2SNa \cdot 2H_2O$ *Calcd.* : N, 20.68 ; S, 15.78
(203.14) *Found* : N, 20.75 ; S, 15.75%

b) *With sodium in liquid ammonia* (1 : 5) : to a solution of 5-benzylthio-6-azauracil (2 g ; 0.0085 M) in liquid ammonia (100 ml) which was cooled in a dry-ice-aceton bath, 1 g (0.043 g-atom) of sodium was added in small portions with stirring. When the addition was completed the blue solution was evaporated at room temperature and the residue dissolved in water (20 ml) and extracted with 2 × 100 ml chloroform. The water layer acidified with 10% hydrochloric acid to pH 2. Recrystallization from water yielded 0.7 g (77 %) 6-azauracil with m.p. 271—272°, showing no melting point depression when mixed with an authentic sample.

Reduction of 3-diphenylmethyl-5-benzylthio-6-azauracil with sodium in liquid ammonia (1: 4)

To a solution of 3-diphenylmethyl-5-benzylthio-6-azauracil (6 g ; 0.015 M) in liquid ammonia (200 ml), which was cooled in dry-ice-acetone bath, was added a solution of sodium (1.4 g ; 0.06 g-atom) in liquid ammonia (200 ml) in the course of 10 minutes. The mixture was evaporated at room temperature, the residue dissolved in water (50 ml) and extracted with 2 × 30 ml chloroform. The water layer was acidified with 10% hydrochloric acid at pH 6.7 and again extracted with 20 ml chloroform. The water solution was evaporated *in vacuo*, and the residue was dissolved in hot water-ethanol (1 : 1) and then filtered with charcoal. The separated product after recrystallization from ethanol-water (1 : 1) melted at 327—329° (dec.). Yield 0.7 g (23 %) 5-mercapto-6-azauracil sodium salts.

$C_3H_2N_3O_2SNa \cdot 2H_2O$ *Calcd.* : N, 20.68 ; S, 15.78
(203.14) *Found* : N, 20.80 ; S, 15.80%

Reduction of 1-methyl-3-diphenylmethyl-5-benzylthio-6-azauracil with sodium in liquid ammonia (1 : 3)

To a suspension of 1-methyl-3-diphenylmethyl-5-benzylthio-6-azauracil (4.15 g ; 0.01 M) in liquid ammonia (300 ml) at —60°, was added a solution of sodium (0.69 g ; 0.03 g-atom) in liquid ammonia. The mixture was evaporated at room temperature and the residue dissolved in 50 ml water, filtered and extracted with 3 × 25 ml chloroform. The water layer acidified with 10% hydrochloric acid at pH 6.7 and again extracted with 2 × 25 ml chloroform. The water solution was evaporated *in vacuo*, and the residue was dissolved in 15 ml hot ethanol-water (1 : 1) and then filtered with charcoal. After recrystallization from ethanol-water (1 : 1) yield 0.11 g (5%) 1-methyl-5-mercapto-6-azauracil sodium salts with m.p. 336–337° (dec.).

$C_4H_4N_3O_2SNa.2H_2O$	*Calcd.* :	N, 19.43 ;	S, 14.80
(217.17)	*Found* :	N, 19.50 ;	S, 14.90%

1-Methyl-5-benzylthio-6-azauracil (XVIII)

1-Methyl-5-mercapto-6-azauracil sodium salts (1.08 g ; 0.005 M) was dissolved in 50 ml water-ethanol (1 : 1) and solution of benzyl chloride (0.63 g ; 0.005 M) in 2 ml ethanol was added at 50°. After 30 minutes at this temperature, the reaction mixture was cooled and 1-methyl-5-benzylthio-6-azauracil precipitated. After recrystallization from ethanol-water (1 : 2), yield 1.1 g (90 %) with m.p. 172–174°. The analytical sample melted at 173–175° from ethanol-water (1 : 1)

$C_{11}H_{11}N_3O_2S$	*Calcd.* :	N, 16.85 ;	S, 12.86
(249.28)	*Found* :	N, 17.00 ;	S, 12.95%

1-Methyl-3-diphenylmethyl-6-azauracil (X)

3-Diphenylmethyl-6-azauracil [14] (9.48 g ; 0.034 M) was dissolved in ethanol (350 ml) and N/1 sodium hydroxide (37 ml ; 0.37 M). A solution of methyliodide (8 g ; 0.056 M in ethanol 25 ml) was added. The mixture was heated at 35–40° for 5 hours, under stirring ; cooled at room temperature, acidified with 10% hydrochloric acid at pH 3, and evaporated *in vacuo*. The oil residue was stirred with water (30 ml) and extracted with ether (100 ml). The water layer was extracted with 2 × 50 ml ether, the dried ethereal solution was evaporated *in vacuo*. The oil residue was dissolved in absolute ethanol and stirred at room temperature, the crystalline product separated after 3 hours. Yield 7 g (70 %) with m.p. 78–80°. The melting point of the pure product was 84–86° after two recrystallizations from absolute ethanol.

$C_{17}H_{15}N_3O_2$	*Calcd.* :	N, 14.32
(293.30)	*Found* :	N, 14.70%

1-Methyl-6-azauracil (XI)

1-Methyl-3-diphenylmethyl-6-azauracil (11 g ; 0.037 M) was hydrogenated at 125° and 7.5–8 atm in ethanol (1000 ml) on 10% Pd/C (8 g). After 4 hours the hydrogenation was finished. The filtered hydrogenated mixture was evaporated to dryness *in vacuo* and the residue was dissolved in N/1 sodium hydroxide. The alkaline solution was extracted with 4 × × 30 ml chloroform. The water solution acidified to pH 2 with 10% hydrochloric acid and evaporated to dryness. The residue was dried by azeotropical distillation and extracted with 2 × 150 ml hot chloroform. The chloroformic solution was evaporated *in vacuo* yielding 4 g (87 %) 1-methyl-6-azauracil with m.p. 148–150°. The melting point of the pure product was 151–153° (dry benzene) without depression when mixed with an authentic sample.

$C_4H_5N_3O_2$	*Calcd.* :	N, 33.06
(127.1)	*Found* :	N, 33.12%

1-Methyl-5-bromo-6-azauracil (XII)

A solution of 1-methyl-6-azauracil (10 g ; 0.0787 M) in 160 ml water, was stirred at room temperature for 30 hours with 10 ml bromine. A white solid separated gradually. It was filtered and washed with water 10 ml at 4°, to give 14.8 g (90%) of 1-methyl-5-bromo-6-azauracil m.p. 203–205°. The melting point of pure product was 208–209° (water).

$C_4H_4N_3O_2Br$ *Calcd.* : N, 20.4 ; Br, 38,79
(206.0) *Found* : N, 20.6 ; Br, 38.8%

1-Methyl-6-azauracil-5-isothiouronium hydrobromide (XIII)

A mixture of 1-methyl-5-bromo-6-azauracil (3.5 g ; 0.017 M) and thiourea (1.5 g ; 0.02 M) in ethanol (55 ml) was heated to boiling over a period of 24 hours with stirring. The mixture was evaporated *in vacuo* to 5 ml and cooled at 0°. The precipitate was collected, washed with water and ethanol. Yield 3.9 g (83 %) with m.p. 240–242° (dec.). The analytical sample melted at 245–247° (dec.) (ethanol).

$C_5H_8N_5O_2SBr$ *Calcd.* : N, 24.82 ; S, 11.36
(281.12) *Found*: N, 24.86 ; S, 11.45

1-Methyl-5-mercapto-6-azauracil (I)

1.41 g (0.005 M) of XII was dissolved in 25 ml N/1 sodium hydroxide (1 g ; 0.025.M). The mixture was heated at 80° under nitrogen, for 2 hours. After cooling at 30°, the solution is neutralized with 10% hydrochloric acid at pH 6.7–6.4, and filtered with charcoal. The water solution was evaporated *in vacuo* under nitrogen and the residue was dissolved in hot water-ethanol (1 : 3) and filtered with charcoal. After cooling under nitrogen (2°) the yield is 0.9 g (83 %), yellow crystals m.p. 334–336°. The analytical sample melted at 336–337° (water-ethanol 1 : 3).

$C_4H_4N_3O_2SNa.2H_2O$ *Calcd.* : C, 22.1 ; H, 3.7 ; N, 19.4 ;
(217.16) S, 14.8 ; H_2O, 16.6
Found : C, 22.2 ; H, 3.9 ; N, 19.5 ;
S, 14.8 ; H_2O, 16.7%

The analyses were carried out in the Analytical Laboratory of this Institute by Mrs. Cornelia Ioan.

1883

La REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** – Tirana ■ R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import,** GmbH Leninstrasse 16–701 Leipzig ■ R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner,** POB 68 – 34 Munich ; **W. E. Saarbach,** POB 1510–6, Cologne ■ AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Selzgries 16 – Vienne XX ■ BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean – Bruxelles ■ R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan – Sofia ■ R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 – Pékin ■ R. P. D. COREENNE, **Chulphanmul** – Pyong-Yang ■ CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48 San Pedro – La Havane ■ ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 – Barcelone ■ ETATS-UNIS D'AMERIQUE, **Fam Book Service,** 69 Fifth Avenue Suite 8 F – New York 10003, N.Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave., St. Louis, Missouri 63105 ■ FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 – Helsinki ■ FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur – Paris 2 ■ GRANDE BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough, Northants ■ HONGRIE, **Kultura,** POB 149 – Budapest 62 ■ ISRAEL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street – Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street – Tel-Aviv ■ ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 – Rome ■ JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku – Tokyo ■ R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ■ NORVEGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 – Oslo ■ PAYS-BAS, **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 – Amsterdam ■ POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 – Varsovie ■ PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade – Lisbonne ■ SUEDE, **D. C. Fritze,** Fredgatan 2 – Stockholm 16 ■ SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 – Zurich ■ TCHECOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 – Prague I ■ U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou – G-200 ■ R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 – Hanoï ■ R. S. F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 – Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica – Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 – Belgrade.

★ ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT ★ 1883

La REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger:

ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** – Tirana ■ R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import**, GmbH Leninstrasse 16–701 Leipzig ■ R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner**, POB 68 – 34 Munich; **W. E. Saarbach**, POB 1510–6, Cologne ■ AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb**, Salzgries 16 – Vienna XX ■ BELGIQUE, **Du Monde Entier**, 5, Place St-Jean – Bruxelles ■ R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos**, 1, rue Tzar Assen – Sofia ■ R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian**, POB 88 – Pékin ■ R. P. D. CORÉENNE, **Chulphanmul** – Pyong-Yang ■ CUBA, **Cubartimpex**, Calle Emilio 48 San Pedro – La Havane ■ ESPAGNE, **Libreria Herder**, Calle de Balmes 26 – Barcelone ■ ETATS-UNIS D'AMÉRIQUE, **Fam Book Service**, 69 Fifth Avenue Suite 8 F – New York 10003, N.Y.; **Continental Publications**, 111, South Meramec Ave, St. Louis, Missouri, 63105 ■ FINLANDE, **Akateeminen Kirjakauppa**, POB 128 – Helsinki ■ FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne**, 111, Rue Réaumur – Paris 2 ■ GRANDE BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.**, Denington Industrial Estate, Wellingborough, Northants ■ HONGRIE, **Kultura**, POB 149 – Budapest 62 ■ ISRAËL, **Heliopac Ltd.**, 11 Arlosoroff Street – Haifa; **Lepac**, 15 Rambam Street – Tel-Aviv ■ ITALIE, **Sa. Co. Lib. Ri. Export-Import**, Piazza Margana 33 – Rome ■ JAPON, **Nauka Ltd.**, 2 Kanda Zinbocho, 2 Chome Kyoda-ku – Tokyo ■ R. P. MONGOLIE, **Mongolgosknigotorg**, Ulan Bator ■ NORVÈGE, **Norsk Bokimport**, POB 3267 – Oslo ■ PAYS-BAS, **Meulenhoff**, Beulingstraat 2 – Amsterdam ■ POLOGNE, **Ruch**, ul. Wilcza 46 – Varsovie ■ PORTUGAL, **Libraria Buchholz**, Avda. Liberdade – Lisbonne ■ SUÈDE, **D. C. Fritze**, Fredsgatan 2 – Stockholm 16 ■ SUISSE, **Pinkus & Cie**, Froschaugasse 7 – Zurich ■ TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia**, Ve Smeckach 30 – Prague 1 ■ U.R.S.S., **Mejdunarodnaia Kniga**, Moscou – G-200 ■ R. D. VIETNAM, **So Xuat Nhap, Khau Sach Bao**, Hai Ba Trung 32 – Hanoi ■ R. S. F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga**, Terazije 27 – Belgrade; **Forum**, Vojvode Mišića – Novisad; **Prosveta**, Terazije 16/I – Belgrade.

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1961 1K1 16

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei ; IIe vol., 1965, 1262 p. + 1 pl., 56 lei ; IIIe vol., 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immuno-chimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

À PARAÎTRE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), IVe vol.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires).

I. P. „Informaţia" — c. 5462

43426

Lei 12

F1103

R

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 12
N° 8
Août 1967

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

12, 923–1066 (1967), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Pr G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Tome 12, Nº 8 **Août 1967**

Page

FLORICA BĂRBULESCU, ELENA CONSTANTINESCU, I. ŞT. POPESCU et HILDE DENGEL, Détermination de la tension de vapeurs dans des capillaires par des mesures de forces électromotrices · · · · · · · · · · 925—928

FLORICA BĂRBULESCU et LARISSA ROLLER-POPESCU, Contribution à l'étude de la corrosion du zinc et de l'étain et de leurs alliages en milieu acide · 929—935 ✓

TH. I. PIRTEA, La détermination gravimétrique du mercure en présence d'autres éléments · 937—941 ✓

T. DRĂGULESCU et P. TRIBUNESCU, Sur la structure des cobalticyanures de cobalt et de cobalt et thallium · 943—947

J. MÁTHÉ and I. CĂDARIU, Complex compounds of hydroxy-acids with trivalent metal ions. XVI. Spectral properties and the structure of manganese (III) tartrate · 949—955

GH. MARCU and GH. MURGU, Paper electrophoretic study of the formation of lanthanum and cerium complexes with gluconic acid using La^{140} and Ce^{141} 957—962

GR. POPA et D. COSTACHE, Détermination des traces de cobalt par la méthode cinétique · 963—968

GR. POPA, RI ZIN SU and C. PĂTROESCU, The spectrophotometric study of the reaction between Tl(III) and methylviolet · · · · · · · · · · · 969—974

CONST. GH. MACAROVICI, EUGENIA PERŢE et EMILIA MOŢIU, Combinaisons complexes avec des hydroxyacides. VI. Les complexes du Ga^{3+} et In^{3+} avec l'acide gluconique · · · · · · · · · · · · · · · · · · 975—983

C. LITEANU et E. CORDOŞ, Sur un nouveau procédé de préparation du bioxyde de soufre en partant du sulfate de calcium. I. Le système $NaCl-CaSO_4$ 985—988 ✓

C. LITEANU et E. CORDOŞ, Etude de l'équilibre liquide-solide du système ternaire $CaSO_4-LiCl-KCl$ · · · · · · · · · · · · · · · · · · · 989—992

ILEANA LUKÁCS, CONSTANŢA STRUSIEVICI, EDITH WEISSMANN et C. LITEANU, Sur les vanadates. XI. La conductibilité électrique, les spectres IR et les spectres Debye-Scherrer des composés de la famille $Na_xV^{IV}_xV^{V}_{2-x}O_5$ $(0 < x \leqslant 1)$ · 993—998

E. POPPER, LUCIA CHIOREAN und IULIA PITEA, Das photokolorimetrische Studium der Reaktion zwischen Os(VIII) und der p-Aminohippursäure 999—1002

M. DIMA, I. SCONDAC and ADELHEID ROMAN, Polymers with reactive groups. V. Viscosimetric titration of methacrylic acid N-vinyl-2-pyrrolidone copolymers · 1003—1010

Rev. Roumaine Chim. **12**, 923—1066 (1967), Bucarest

Page

I. SCONDAC, ADELHEID ROMAN and M. DIMA, Polymers with reactive groups. VI. Viscosimetric studies on the methacrylic acid N-vinyl-2-pyrrolidone copolymers · 1011–1020

GEORGETA CARACULACU, LEONIA STOICESCU-CRIVETZ and I. ZUGRĂVESCU, Poly (1,3,4-oxadiazoles) by the polycondensation reaction between dihydrazides and diimidate dihydrochlorides · · · · · 1021–1027

ELENA NICOARĂ, MARIA ŞUTEU and C. BODEA, Relative polarity of retrodehydro- and 3,4-dehydrocarotenoids · · · · · · · · · · · · · · · 1029–1032

C. CHIRIŢĂ, CĂTĂLINA DEMETRESCU et AL. MAVRODIN, Nouveaux esters carbamiques de synthèse à action sur le cancer expérimental. Dérivés d'alcools halogènes aliphatiques · 1033–1038

CĂTĂLINA DEMETRESCU, C. CHIRIŢĂ et VENERA ION, Contribution à la chimie des oxazolones. Nouvelles classes de diphénylsulfonyl-hydrazides obtenues par décyclisation de l'anneau azlactonique. Composés à action sur le système nerveux · 1039–1048

N. TEODORESCU, CĂTĂLINA DEMETRESCU et M. VANGHELOVICI, La réaction de complexation de certaines nouvelles hydrazides aryliques à action psycho-énergisante. Combinaisons complexes des hydrazides de l'acide α-benzoylamino-cinnamique · 1049–1061

M. D. GHEORGHIU and MARGARETA AVRAM, Some theoretical considerations of free benzocyclobutadiene dimerization · · · · · · · · · · 1063–1066

Revue Roumaine de Chimie, 12, 925–928 (1967)

DÉTERMINATION DE LA TENSION DE VAPEURS DANS DES CAPILLAIRES PAR DES MESURES DE FORCES ÉLECTROMOTRICES

FLORICA BĂRBULESCU et ELENA CONSTANTINESCU
Université de Bucarest, Bd. Republicii, 13
I. ŞT. POPESCU et HILDE DENGEL
Institut Polytechnique Galaţi, str. Republicii, 111

Reçu le 16 mars 1967

On donne une méthode pour calculer la tension de vapeurs dans des tubes capillaires par des mesures de F.E.M. d'une pile formée par deux électrodes identiques, plongées l'une directement, l'autre par l'intermédiaire d'un capillaire, dans la même solution d'électrolyte. En admettant que l'équation de Kelvin peut être appliquée aux solutions diluées d'électrolytes, on a calculé la tension de vapeurs des solutions aqueuses de chlorure de potassium contenues dans des tubes capillaires. Entre les valeurs calculées et celles mesurées, on trouve une bonne concordance.

INTRODUCTION

Dans un travail antérieur [1] nous avons montré qu'entre deux électrodes identiques plongées dans la solution d'un électrolyte contenu dans un vase, l'une directement, l'autre par l'intermédiaire d'un tube capillaire, on obtient une différence de potentiel. Nous avons admis qu'à cause des phénomènes de capillarité, la concentration de la solution dans le tube capillaire diffère de celle du vase. Nous avons trouvé que la F.E.M. de la pile ainsi constituée correspond à une pile de concentration.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons annulé l'adhésion en humectant le capillaire avec de l'huile de silicone. Dans ce cas, nous n'avons obtenu aucune différence de potentiel entre les deux électrodes.

Comme il n'existe aucune méthode expérimentale, à notre connaissance, pour mesurer les tensions de vapeurs des solutions d'électrolytes dans les tubes capillaires, nous nous sommes proposé d'utiliser les mesures des F.E.M. des piles mentionnées, en admettant que la modification de la concentration, donc la F.E.M., est reliée thermodynamiquement à la variation de la fugacité des vapeurs.

---

[1] Fl. Bărbulescu, E. Constantinescu, H. Dengel et I. Şt. Popescu, *Anal. Univ. Bucureşti*, **14**, 157 (1963).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La cellule utilisée est reproduite dans la figure 1. Elle contient deux électrodes a_1 et a_2 et comme cellule de référence, l'électrode au calomel saturée a_3. Pour mettre en évidence l'influence du diamètre sur la F.E.M. nous avons employé deux capillaires parfaitement calibrés, de diamètres libres de 0,15 mm et 0,10 mm. Nous avons constaté que plus le diamètre libre est petit, plus grande est la F.E.M. de la pile.

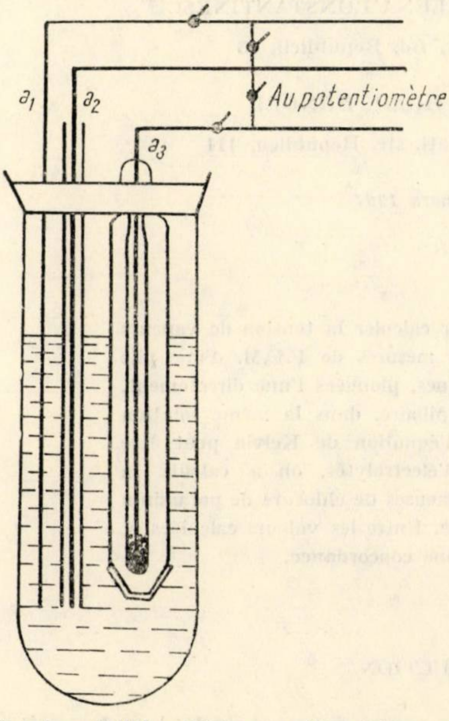


Fig. 1. — Cellule utilisée pour l'expérience.

La solution renfermait du chlorure de potassium Merck *p.a.*, de concentration 0,1 *n*. Les électrodes étaient deux fils en platine sur lesquels on a déposé de l'argent métallique transformé partiellement par électrolyse anodique, en chlorure d'argent. La pile étudiée est du type :

$$\underset{\text{(capill.)}}{Ag/AgCl(s)}/KCl\ 0{,}1\ n/\underset{\text{(réservoir)}}{AgCl(s)/Ag}$$

le capillaire étant le pôle négatif.

Nous avons effectué les mesures à trois températures différentes : 25°, 35° et 45°. Pour vérifier les valeurs obtenues, nous les avons comparées avec celles mesurées entre chaque électrode de la pile et l'électrode de référence au calomel. Les valeurs inscrites au tableau 1 montrent une bonne concordance entre les deux mesures.

Tableau 1

Tensions de vapeurs entre les électrodes

Capillaire	t°	F.E.M. (mV) Ag/AgCl(s)/KCl 0,1*n*/AgCl(s)/Ag (−) (cap) (vase) (+)	F.E.M. (mV) par rapport à l'électrode au calomel
r = 0,015 cm	25°	0,84	0,86
	35°	0,63	0,66
	45°	0,54	0,53
r = 0,010 cm	25°	1,35	1,35
	35°	1,24	1,28
	45°	1,14	1,15

LE CALCUL DE LA TENSION DE VAPEURS

D'après la théorie de Nernst, la F.E.M. d'un élément de concentration sans transport est :

$$E = \frac{2RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2} \tag{1}$$

D'autre part, en tenant compte de la loi de Raoult, les concentrations de la solution contenue dans le vase et dans le tube capillaire sont :

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = kc_1 \qquad \text{et} \qquad \frac{p_0' - p'}{p_0'} = kc_2$$

où p_0 et p sont les tensions de vapeurs de l'eau et de la solution contenues dans le vase, p_0' et p' celles correspondant à l'eau et à la solution dans le capillaire, les concentrations étant exprimées en fractions molaires.

Comme p_0'/p_0 est approximativement égale à l'unité, il résulte que

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{p_0 - p}{p_0' - p'} \tag{2}$$

En remplaçant dans (1) c_1/c_2 par cette valeur, on a :

$$E = \frac{2RT}{nF} \ln \frac{p_0 - p}{p_0' - p'} \tag{3}$$

et si l'on tient compte de la valeur des constantes, on obtient pour un électrolyte uni-univalent, à 25° :

$$\log (p_0' - p') = \log (p_0 - p) - \frac{E}{0{,}1183} \tag{4}$$

relation qui nous permet de calculer la tension de vapeurs de la solution p' dans le tube capillaire, si l'on connaît la F.E.M. de la pile et les tensions de vapeurs du solvant et de la solution, contenus dans le vase. La tension de vapeurs p_0' du solvant dans le tube capillaire peut être calculée à l'aide de la relation de Kelvin. Les valeurs se trouvent au tableau 2.

Pour vérifier les données obtenues, nous avons calculé la tension de vapeurs de la solution dans le tube capillaire en utilisant la formule de Kelvin :

$$p' = p - \frac{\rho_0}{\rho - \rho_0} \cdot \frac{2\sigma}{R} \tag{5}$$

en admettant que cette formule peut s'appliquer aussi aux solutions diluées d'électrolytes. Comme on peut voir, du tableau 2 on obtient une concordance satisfaisante entre les valeurs calculées et celles obtenues par les mesures de F.E.M.

Tableau 2

Tensions de vapeurs du solvant dans le tube capillaire

	$r = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ cm	25°	35°	45°
p_0	mmHg (2)	23,756	42,175	71,88
	bars (*calc.*)	31672,062	56219,200	95640,000
	atmosphère	0,03125	0,05549	0,09447
ρ^0	g/ml (3)	0,99707	0,99406	0,99025
ρ_0^V	g/ml (*calc.*)	$2{,}303 . 10^{-5}$	$3{,}956 . 10^{-5}$	$6{,}523 . 10^{-5}$
ρ	g/ml (*calc.*)	1,002	1,000	0,998
ρ^V	g/ml (*calc.*)	$2{,}299 . 10^{-5}$	$3{,}95267 . 10^{-5}$	$6{,}520 . 10^{-5}$
p	mmHg	22,7120	42,1344	71,7592
σ_0	dyne/cm (4)	71,810	70,230	68,592
σ	dyne/cm	72,25	70,670	69,032
p_0^r	$P_0 - \frac{d^V}{d - d^V} . \frac{2\sigma_0}{r}$	23,753 mmHg	42,161 mmHg	71,729 mmHg
p'	$\log(p'_0 - p') = \log(p_0 - p) - \frac{E}{2 \times 1{,}9835 \cdot 10^{-4} T}$	23,712 mmHg	42,119 mmHg	71,689 mmHg
	$P' = p - \frac{d^V}{d - d^V} \times \frac{2\sigma}{r}$	23,711 mmHg	42,121 mmHg	71,689 mmHg

[2] K. Scheel et W. Heuse, *Ann. Physique*, **31**, 715 (1910).

[3] M. Thiesen, *Wiss. Abh.*, **4**, 1 (1904).

[4] P. Volkmann, *Wied. Ann.*, **56**, 457 (1895).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 929–935 (1967)

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA CORROSION DU ZINC ET DE L'ÉTAIN ET DE LEURS ALLIAGES EN MILIEU ACIDE

FLORICA BĂRBULESCU et LARISSA ROLLER-POPESCU

Laboratoire de Chimie Physique, Université de Bucarest, Bd. Republicii, 13

Reçu le 7 mars 1967

On a déterminé la vitesse de corrosion des alliages Zn—Sn et des métaux purs dans des solutions d'acide clorhydrique en absence et en présence d'auramine en utilisant les méthodes gravimétriques et galvanostatiques. Les résultats correspondant au processus inhibitif de l'auramine sont interprétés comme étant dus à la formation d'un complexe peu soluble, qui adhère à la surface de l'électrode.

INTRODUCTION

Le comportement des alliages à la corrosion est déterminé par la composition de l'alliage et par le milieu corrodant. Parmi les différents types d'alliages, ceux qui présentent une structure chimique homogène de solutions solides sont plus stables que ceux ayant une structure hétérogène.

Caractéristique pour les alliages solides est le phénomène de dissolution sélective d'un des composants, de même que l'action exercée par le métal plus noble sur l'alliage.[1]

La corrosion des alliages à structure hétérogène est plus compliquée, le facteur déterminant étant la structure de l'alliage (le degré de dispersion des inclusions, les tensions de déformations internes, etc.). On peut obtenir des informations sur le processus de corrosion en étudiant la vitesse de corrosion soit par la perte en poids, soit par la forme des courbes de polarisation anodiques et cathodiques quand tous les couples galvaniques (micropiles), qui se trouvent sur la surface corrodée, peuvent être considérés équivalents à un seul couple.

A ce couple galvanique correspond un courant anodique qui est égal à la vitesse de dissolution des métaux et un courant cathodique égal à la vitesse de décharge de l'hydrogène.

Pour déterminer les courants anodique et cathodique associés au couple galvanique, on représente sur un graphique la dépendance du potentiel d'électrode du courant extérieur appliqué. Pour un courant égal à celui du couple, on observe une variation brusque du potentiel, la courbe de polarisation présentant un point d'inflexion. Schwerdtfeger et Dorman[2], en se basant sur les études de Pearson [3] et de Holler [4] ont démontré la dépendance de la vitesse de corrosion, des courants extérieurs anodiques et cathodiques appliqués, qui annulent le circuit du couple galvanique. Ils ont donné l'expression :

---

[1] H. Prazác et K. Barton, *Corrosion, Sci.*, 5, 377 (1965).

$$I = \frac{I_c I_a}{I_c + I_a} \tag{1}$$

que nous utiliserons dans ce qui suit, où I_c et I_a sont les courants correspondants aux inflexions des courbes cathodiques et anodiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les mesures ont été faites par deux méthodes : gravimétrique et galvanostatique.

Dans la première, les disques de Zn et de Sn et des différents alliages de mêmes dimensions, étaient pourvus d'un orifice par lequel pénétrait une tige en verre, recourbée, qui leur assurait une position stable dans le vase d'expérience où ils étaient introduits. Les disques étaient polis à l'aide d'une série de papiers métallographiques jusqu'au numéro zéro, dégraissés avec du tétrachlorure de carbone, décapés à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique, rincés plusieurs fois à l'eau distillée, séchés à l'exsiccateur et pesés à une semi-microbalance analytique. On plongeait les épreuves dans des vases contenant des solutions d'acide chlorhydrique 10%, avec et sans inhibiteurs. La température etait maintenue constante à 25°. A certains intervalles on retirait les disques, on les lavait à l'eau distillée, on les séchait et on les pesait. De la perte du poids on déterminait la vitesse de corrosion, exprimée en g/cm^2 mn.

L'électrode auxiliaire est en platine ; la solution est en relation avec une électrode au calomel. Les mesures ont été faites à 25°, la température étant maintenue constante à l'aide d'un bain thermostaté. On a travaillé en l'absence d'oxygène, dans un milieu désaéré avec de l'hydrogène électrolytique purifié. Les disques de Zn, Sn ou des alliages Zn—Sn 90$^0/_0$ — 10 % ; 80%—20% ; 60%—40% ; 40%—60% étaient plongés dans la cellule contenant des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique en l'absence et en présence d'auramine. Les pertes en Zn étaient dosées par la méthode volumétrique avec de l'acide chinaldinique.

Pour la méthode galvanostatique on a utilisé un potentiomètre VEB (fig. 1). La cellule contenait les disques métalliques à étudier, une électrode auxiliaire en platine, la solution étant en relation avec l'électrode au calomel. On indique sur la figure 2 la représentation graphique entre la dépendance du potentiel d'électrode et le logarithme du courant cathodique ou anodique dans les solutions d'acide chlorhydrique 10% (du côté gauche) et dans celles contenant aussi de l'auramine (du côté droit).

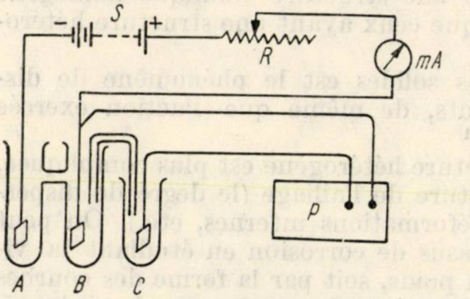


Fig. 1. — *p*, potentiomètre VEB ; *A*, électrode de Pt ; *B*, électrode de Sn ; *C*, électrode de calomel ; *m*A, milliampèremètre ; *S*, courant continu ; *R*, résistance.

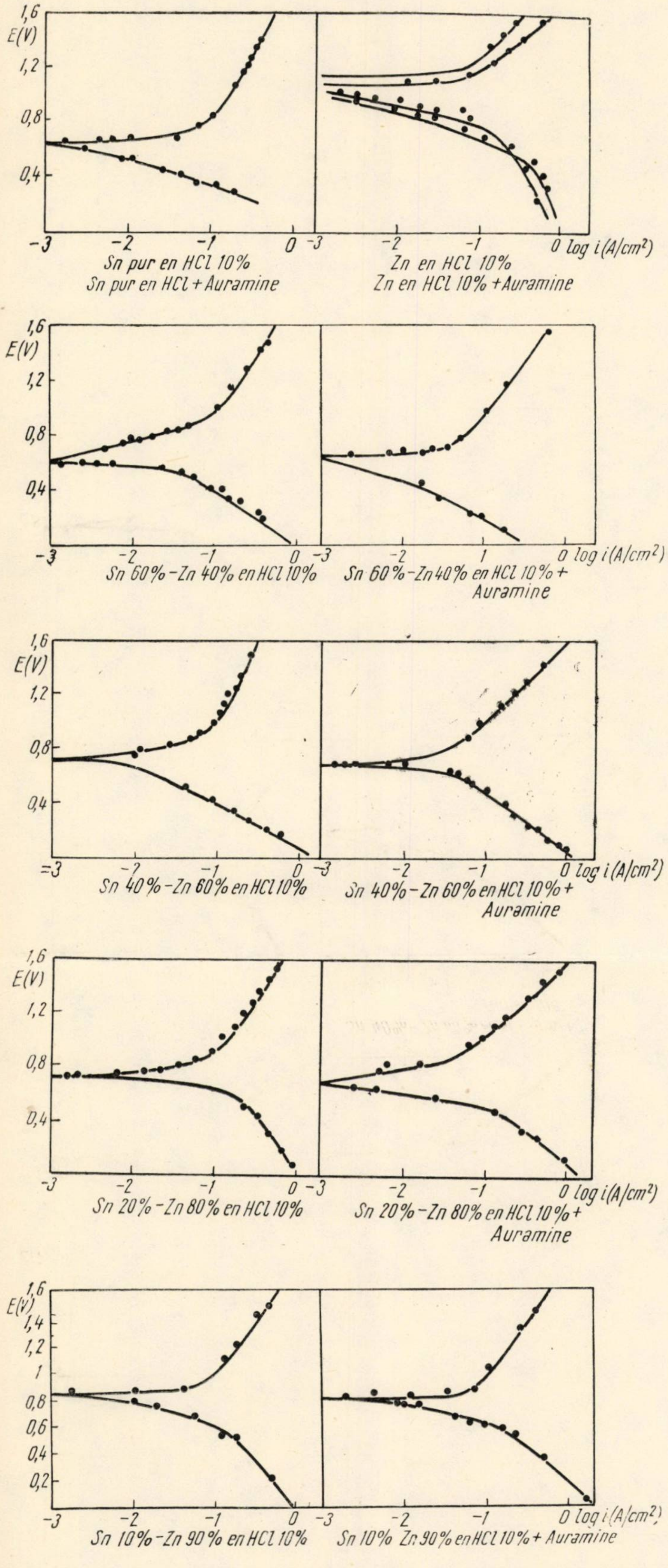
Comme on peut voir, les courbes présentent un point d'inflexion où la courbe de polarisation est bursquement changée. La pente des courbes obtenues nous a permis d'évaluer le courant correspondant à la courbe cathodique (I_c) et à celle anodique (I_a) et de calculer, à l'aide de

---

[2] W. Y. Schwerdtfeger et O. N. Mc. Dorman, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 407 (1952).

[3] J. M. Pearson, *Trans. Electrochem. Soc.*, **81**, 485 (1942).

[4] H. D. Holler, *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 277 (1950).



Sn pur en HCl 10%
Sn pur en HCl + Auramine

Zn en HCl 10%
Zn en HCl 10% +Auramine

Sn 60%-Zn 40% en HCl 10%

Sn 60%-Zn 40% en HCl 10% + Auramine

Sn 40%-Zn 60% en HCl 10%

Sn 40%-Zn 60% en HCl 10% + Auramine

Sn 20%-Zn 80% en HCl 10%

Sn 20%-Zn 80% en HCl 10% + Auramine

Sn 10%-Zn 90% en HCl 10%

Sn 10% Zn 90% en HCl 10% + Auramine

Fig. 2. — La dépendance du potentiel d'électrode et le logarithme du courant cathodique et anodique dans HCl 10% et HCl 10% + 1 g/l auramine.

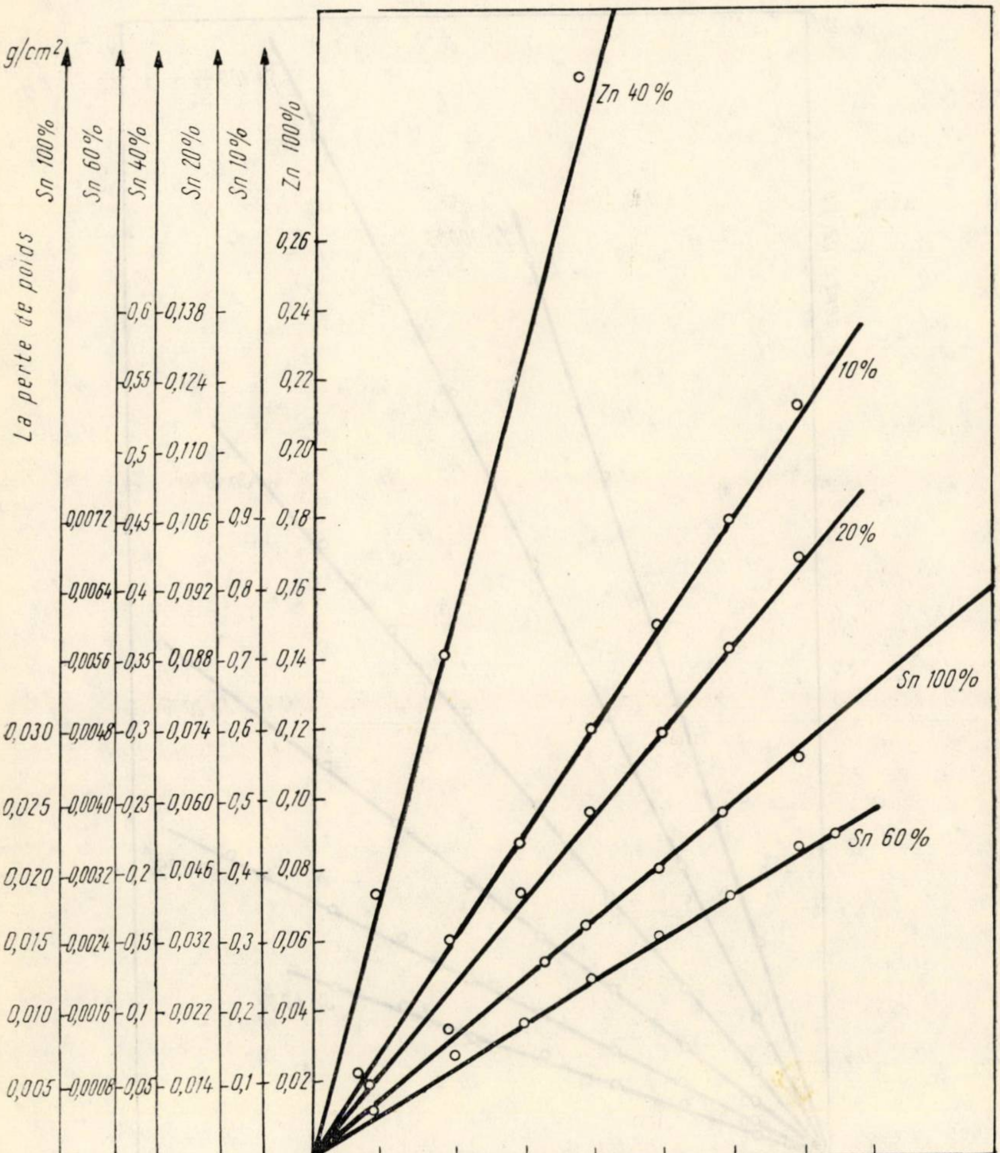


Fig. 3. — La perte dans le temps du poids sur l'unité de surface pour les alli ages Zn—Sn et les métaux purs, en HCl 10%.

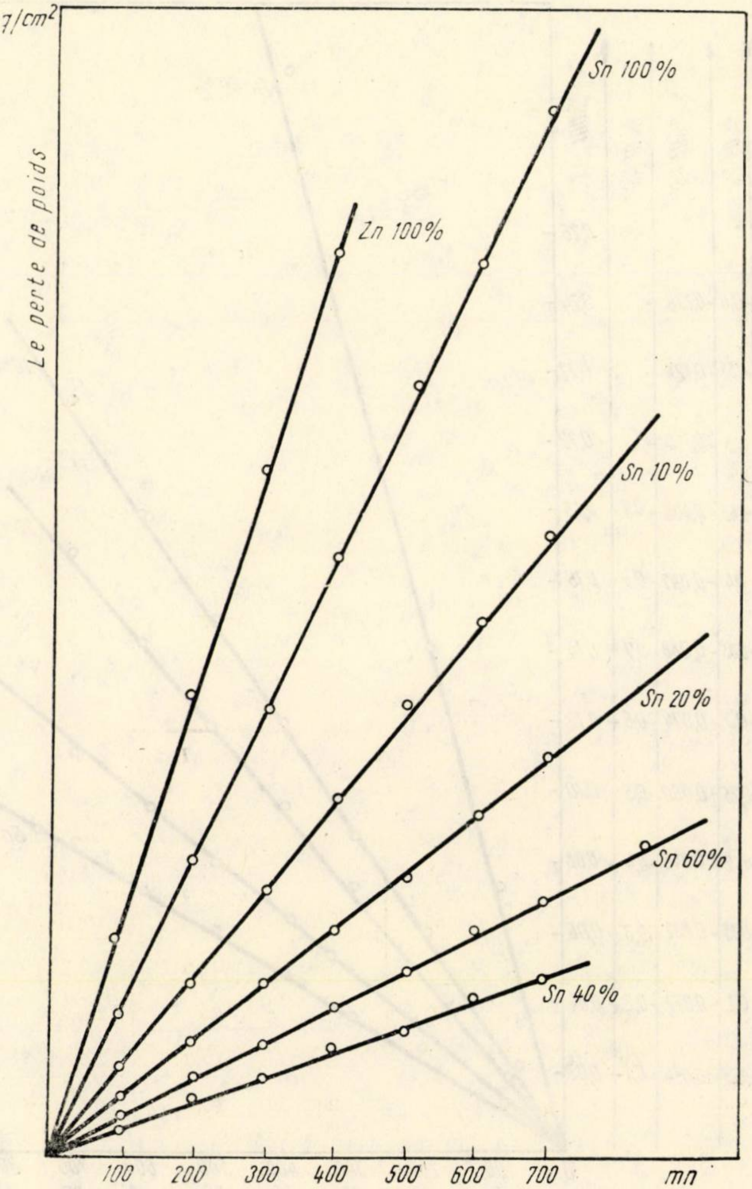


Fig. 4. — La perte dans le temps du poids sur l'unité des surfaces pour les alliages Zn—Sn et les métaux purs en HCl 10% + 1 g/l auramine.

ces grandeurs introduites dans la relation (1) le courant associé à la corrosion, dont les valeurs sont insérées dans les tableaux 1 et 2. Les vitesses de corrosion, exprimées en g/cm² mn des alliages et des métaux purs dans les solutions d'acide chlorhydrique 10%, sans et avec de l'auramine, ont été déduites de la pente des droites (fig. 3 et 4), qui représentent la perte en poids, dans l'unité de temps, sur l'unité des surfaces.

Tableau 1

Alliage en HCl 10%	$I_{cathodique}$ mA	$I_{anodique}$ mA	$I_{corr.} = \frac{I_c . I_a}{I_c + I_a}$ mA/cm²	$\vartheta_{corr.}$ g/cm².mn
Zn 100%	100	500	83,3	$1{,}5.10^{-2}$
Sn 10%–Zn 90%	91,3	316,2	70,1	$0{,}78.10^{-2}$
Sn 20%–Zn 80%	100	200	66,6	$0{,}89.10^{-3}$
Sn 40%–Zn 60%	100	100	50	$3{,}5.10^{-4}$
Sn 60%–Zn 40%	110	55	36,6	$5{,}6.10^{-5}$
Sn 100%	100	20	16,6	$2{,}89.10^{-6}$

Tableau 2

Alliage en HCl 10% + auramine 1/1000 g/cm³	$I_{cathodique}$	$I_{anodique}$	$I_{corr.} = \frac{I_c . I_a}{I_c + I_a}$ mA/cm²	$\vartheta_{corr.}$ g/cm². mn
Zn 100%	50	40	44,6	$1{,}8.10^{-3}$
Sn 10%–Zn 90%	50	200	41,6	$1{,}8.10^{-3}$
Sn 20%–Zn 80%	50	150	37,5	5.10^{-4}
Sn 40%–Zn 60%	50	50	25	$2{,}5.10^{-5}$
Sn 60%–Zn 80%	50	26,3	17,2	$2{,}5.10^{-5}$
Sn 100%	100	20	16,6	2.10^{-6}

Nous avons essayé de vérifier le courant associé de corrosion des alliages, en comparant la perte en poids m calculée d'après les lois de l'électrolyse de Faraday avec celle trouvée par la méthode gravimétrique en utilisant la formule connue : $m = k\,I\,t$, où i représente le courant de corrosion déduit de la relation (1), et t le temps de contact du disque métallique dans la solution. Le tableau 3 montre une bonne concordance entre ces valeurs.

On a mesuré en plus, dans les mêmes conditions, les courbes de polarisation anodiques et cathodiques d'une électrode de Fe (fig. 5).

Tableau 3

Alliage de Sn 10% – Zn 90%

Solution		Alliage en HCl 10%	Alliage en HCl 10% +Auramine 1g/1 000
temps (sec.)		3.600	3.600
$I_{\text{corr.}} = \dfrac{I_c . I_a}{I_c + I_a}$ (mA/cm^2)		70	41,6
m_{Zn} (g)	poise	0,0811	0,0400
	calculé	0,08342	0,0398
m_{Sn} (g)	poise	0,1498	0,0898
	calculé	0,15494	0,0920
$m_{\text{Zn}} + m_{\text{Sn}}$ (g)	poise	0,2309	0,1298
	calculé	0,23836	0,13187

$m = kI_{\text{corr.}}\, t$

$k_{\text{Sn}} = 0{,}000614866$ g. $\quad k_{\text{Zn}} = 0{,}00033866$

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les tableaux 1 et 2 montrent que, plus la teneur en étain dans l'alliage est petite, plus grande est la vitesse de corrosion. Par conséquent, la corrosion des alliages se produit par une dissolution sélective des composants, le zinc se dissolvant plus vite que l'étain.

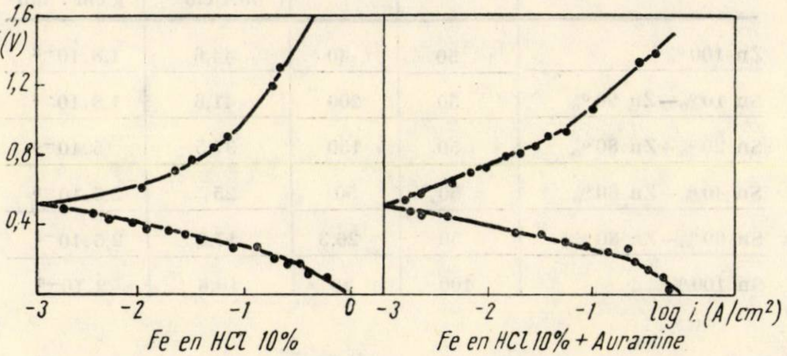


Fig. 5. — La dépendance du potentiel d'électrode et le logarithme du courant cathodique et anodique dans HCl 10% et HCl 10% + 1 g/l auramine.

En comparant la vitesse des processus anodiques et cathodiques (tab. 1 et 2) on observe que pour tous les alliages, la vitesse du processus cathodique est plus petite que celle du processus anodique, ayant une valeur approximativement constante pour tous les alliages.

La vitesse des processus anodiques de dissolution s'amoindrit avec la diminution de la teneur en zinc dans l'alliage.

Les courbes de polarisations cathodiques se trouvent toujours dans le même domaine de potentiel, tandis que celles anodiques sont autant plus déplacées vers les potentiels positifs, que la teneur en étain dans l'alliage croît. Ce déplacement est accompagné d'une diminution de la vitesse de dissolution qui se reflète sur tout le processus de corrosion. Avec l'amoindrissement de la teneur en étain dans l'alliage, la vitesse de corrosion croît, comme on peut voir sur les figures 6 et 7.

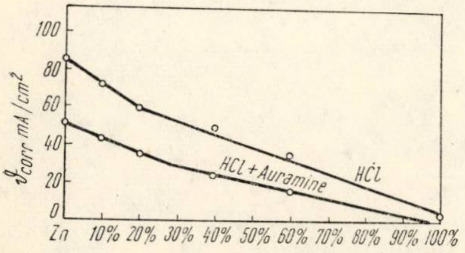


Fig. 6. — La dépendance des vitesses de corrosion de la composition des alliages en HCl 10 % et en HCl 10 % + 1 g/l auramine.

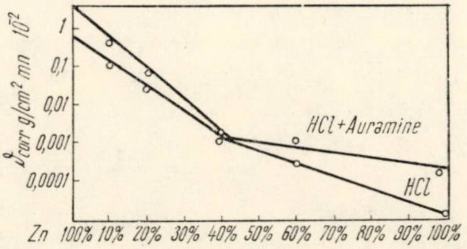


Fig. 7. — La dépendance des vitesses de corrosion de la composition des alliages en HCl 10 % et en HCl 10 % + 1 g/l auramine.

La composition du milieu corrosif représente un facteur important dans le processus de corrosion. On sait que la présence des amines dans le milieu corrodant a, en général, un effet d'inhibition sur le processus de corrosion. Cet effet a été étudié par Putilova et coll.[5], sur le Fe en milieu d'acide chlorhydrique. D'après ces auteurs, l'effet de protection est dû à la formation de combinaisons complexes insolubles, adhérentes à la surface du Fe, comme dues à l'attraction des ions de chlore adsorbés à la surface du métal, sur les cations de l'amine respective. Les courbes de polarisation anodique et cathodique déterminées pour le fer dans des solutions d'acide chlorhydrique 10 %, sans et avec de l'auramine, montrent que la vitesse du processus cathodique se réduit à moitié en présence de l'auramine.

C'est ce que nous trouvons aussi pour les vitesses de corrosion du Zn et Sn purs, de même que de leurs alliages, étudiés dans les mêmes conditions.

Par analogie, entre ces comportements, nous admettons que sur la surface des épreuves de Zn, Sn et de leurs alliages, de même que sur celle du fer, se forme la pellicule protectrice d'un complexe insoluble.

---

[5] I. N. Putilova, I. A. Balezin et V. P. Barannik, « Metallic Corrosion Inhibitors », Pergamon Press, Londres, 1960, p. 81.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 929–935 (1967)

cathodique est plus petite que celle du processus anodique, ayant une valeur approximativement constante pour tous les alliages.

La vitesse des processus anodiques de dissolution s'amoindrit avec la diminution de la teneur en zinc dans l'alliage.

Les courbes de polarisation cathodiques se trouvent toujours dans le même domaine de potentiel, tandis que celles anodiques sont [illegible] plus déplacées vers les potentiels positifs que la teneur en étain dans l'alliage croît. Ce déplacement est accompagné d'une diminution de la vitesse de dissolution qui se reflète sur tout le processus de corrosion. Avec l'amoindrissement de la teneur en étain dans l'alliage, la vitesse de corrosion croît, comme on peut le voir sur les figures 6 et 7.

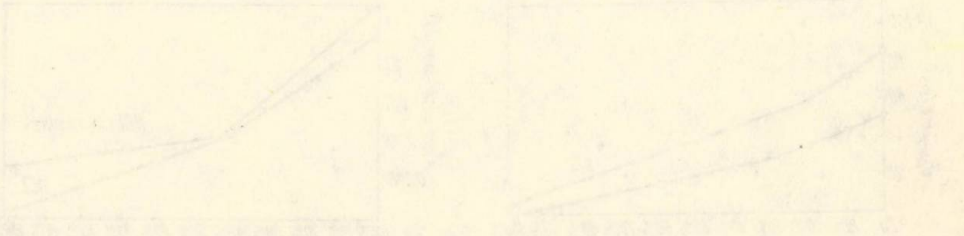


Fig. 1. — La dépendance des vitesses de corrosion de la composition des alliages en HCl [illegible] et HCl 10^{-1} [illegible]

Fig. 2. — La dépendance [illegible] vitesse de corrosion de la composition des alliages en HCl 10^{-1} et du HCl [illegible]

La composition du milieu corrosif représente un facteur important dans le processus de corrosion. On sait que la présence des [illegible] dans le milieu corrodant a, en général, un effet d'inhibition sur le processus de corrosion. Cet effet a été étudié par Pottieva et coll.[1] sur le Zn en milieu d'acide chlorhydrique. D'après ces auteurs, l'effet de protection est dû à la formation de combinaisons complexes insolubles, adhérentes à la surface du Zn, comme suite à l'attraction des ions [illegible] à la surface du métal, par les [illegible] de l'anion respectif. Les courbes de polarisation anodique et cathodique déterminées pour le Zn dans les solutions d'acide chlorhydrique [illegible] avec et sans [illegible] montrent que la vitesse du processus cathodique se [illegible] de la présence de [illegible].

C'est ce que nous trouvons aussi pour les vitesses de corrosion du Zn et Sn purs, de même que de leurs alliages, étudiés dans les mêmes conditions.

Une analogie entre ces comportements nous a incités à [illegible] que sur la surface des [illegible] de Zn, Sn et de leurs alliages de même [illegible] se forme une pellicule protectrice d'un complexe insoluble.

---

[1] N. Pottieva, [illegible] et V. [illegible] Corrosion [illegible], p. 81.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 937–941 (1967)

LA DÉTERMINATION GRAVIMÉTRIQUE DU MERCURE EN PRÉSENCE D'AUTRES ÉLÉMENTS

TH. I. PIRTEA

Institut de Chimie Physique de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie,
str. Dumbrava Roşie, 23, Bucarest

Reçu le 25 janvier 1967

On propose une nouvelle méthode, simple et facile à effectuer pour la détermination gravimétrique du mercure sous forme de la combinaison $[Hg(C_{10}H_8N_2)]\ Cl_2$, en utilisant comme réactif précipitant le 2-2-dipyridile. La méthode permet un dosage du mercure, même en présence du cuivre, du plomb, du cobalt, du nickel ou de l'antimoine, ainsi que le dosage ultérieur de ces derniers éléments, par l'emploi des méthodes simples et rapides, établies auparavant.

On a montré dans les travaux antérieurs[1-4] que le 2-2-dipyridile forme avec les ions Cu^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, en présence du thiocyanate d'ammonium, des précipités difficilement solubles qui peuvent être utilisés pour la détermination gravimétrique rapide de ces éléments, dans le cas où ils se trouvent seuls dans une solution ainsi qu'en présence des ions K^+, Na^+, NH_4^+, Be^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}.

Dans le présent ouvrage on démontre que le 2-2-dipyridile peut être utilisé aussi pour la détermination gravimétrique du mercure $[Hg(C_{10}H_8N_2)]\ Cl_2$, combinaison obtenue auparavant, en vue de la préparation, par Sutton.[5] Cette combinaison se forme immédiatement, par le traitement, à la température habituelle, de la solution contenant les ions Hg^{2+}, en solution azotique, ou chlorhydrique avec une solution de chlorhydrate de 2-2-dipyridile, sous forme d'un précipité blanc cristallin et difficilement soluble. La limite d'identification est de 20 γ/ml.

La méthode instituée présente des avantages par rapport aux autres méthodes connues, en permettant non seulement le dosage gravimétrique rapide du mercure en présence du cuivre, plomb, cobalt, nickel — et, si on emploie le tartrate de sodium, en présence de l'antimoine — mais aussi le dosage ultérieur de ces éléments par les méthodes rapides susmentionnées et dont l'utilisation a pu ainsi être étendue.

---

[1] TH. I. PIRTEA, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **13**, 234 (1962).

[2] TH. I. PIRTEA, *Rev. Chim.* (*Bucureşti*), **15**, 287 (1964).

[3] TH. I. PIRTEA, D. CRIVĂŢ et E. BLĂNARU, *Anal. Univ. Bucureşti, Chimie*, **11**, 97 (1962).

[4] TH. I. PIRTEA, *Zhur. analit. Khim.*, **20**, 824 (1965).

[5] G. J. SUTTON, *Australian J. Chem.*, **12**, 637 (1959) ; *Chem. Abstr.*, **54**, 5318 i(1960).

Nous observons ici que, en général, quoique bonnes, les méthodes connues pour la séparation et le dosage gravimétrique du mercure en présence du cuivre, plomb, cobalt, nickel, antimoine, utilisent quand même des méthodes classiques pour leur dosage, des méthodes beaucoup plus compliquées et qui nécessitent un temps de travail plus long. Ainsi le mercure est habituellement dosé par distillation ou par précipitation sous forme de sulfure de mercure. [6-11]

Parmi les méthodes gravimétriques rapides et précises pour la détermination du mercure, en présence d'autres éléments, nous mentionnons particulièrement les méthodes de dosage sous forme de combinaisons complexes $[HgJ_4]\,[Cu\,en_2]$ [12] et $[HgJ_4]\,[Cu\,pn_2]$ [13] (en = éthylènediamine; pn = propylènediamine).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation du réactif

On prend dans un verre 4 g de 2-2-dipyridile, on ajoute 50 ml d'eau distillée et ensuite, peu à peu et en agitant bien, une solution diluée d'acide chlorhydrique (1–2%) jusqu'à ce que le réactif se dissout presque complètement. On n'ajoute plus d'acide chlorhydrique pour que la solution ne devienne pas trop acide. On complète ensuite avec de l'eau distillée jusqu'à 100 ml. On obtient ainsi une solution réactif-chlorhydrate de 2-2-dipyridile, ayant une concentration d'environ 4% et le pH = 3,5–5.

I. *Détermination du mercure et du cuivre*

Mode de travail. La solution contenant des ions $Hg^{2+} + Cu^{2+}$ en solution chlorhydrique ou azotique est traitée avec une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à un pH = 3 – 5 et on ajoute ensuite de l'eau distillée jusqu'à 100–150 ml. Après, on traite avec un excès de solution de réactif 4% (5–20 ml). Il se forme immédiatement un précipité blanc, cristallin qu'on filtre après 20 mn par un creuset de verre 1 G_3 ou de porcelaine A_3. Il est bon que le liquide ne soit pas laissé s'écouler complètement pendant le filtrage, mais seulement au moment où tout le précipité a passé dans le creuset, afin de ne pas rendre le filtrage plus difficile. Pour laver le précipité on utilise une solution contenant 1,5 ml de solution de réactif dans 100 ml d'eau distillée et à la fin on lave quatre ou cinq fois avec deux à trois ml d'eau distillée afin d'éloigner l'excès de réactif. Le creuset avec le précipité est chauffé en étuve à 105°–110°, pendant 45 mn, et après le refroidissement il est pesé. On répète le chauffage jusqu'au point constant, quoique, en général, un seul pesage soit suffisant. Le précipité sec correspond à la combinaison $[Hg(C_{10}H_8N_2)]Cl_2$. F = 0,46915.

---

[6] W. Strecker et K. Conradt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **53**, 2113 (1920).

[7] E. Votocek, *Chem. Ztg.*, **42**, 271 (1918).

[8] E. Votocek et J. Pazourek, *Chem. Ztg.*, **42**, 475 (1918).

[9] J. Kraus, *Z. angew. Chem.*, **40**, 354 (1927); **38**, 1088 (1925); *Z. analyt. Chem.*, **72**, 441 (1927).

[10] H. Funk et J. Schormüller, *Z. analyt. Chem.*, **82**, 361 (1930).

[11] A. Jilek et J. Kota, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **6**, 101 (1934); *Chem. Zentr.*, **105 II**, 642 (1934).

[12] G. Spacu et G. Suciu, *Z. analyt. Chem.*, **77**, 334 (1929); **92**, 247 (1933).

[13] G. Spacu et P. Spacu, *Z. analyt. Chem.*, **89**, 187 (1932).

Dans le filtrat on détermine le cuivre, d'après la méthode rapide décrite ci-dessus (l.c.). A cette fin on évapore d'abord le filtrat jusqu'à 50—100 ml. On peut néanmoins opérer avec tout le filtrat (200—250 ml). Dans les deux cas la solution est chauffée jusqu'à 60—70°, et, s'il est nécessaire, on ajoute encore 4—5 ml de solution de réactif et ensuite 0,6—4 g de sulfocyanure d'ammonium en état solide, de sorte que la solution contienne 1—1,25 g NH^4SCN pour 100 ml de solution à analyser. On continue le chauffage à cette température encore 2—3 mn, après quoi on laisse refroidir ou on refroidit plus rapidement dans un courant d'eau, jusqu'à la température normale. Après refroidissement, on filtre par un creuset 1 G_3 ou A_3, en utilisant comme eau de rinçage une solution contenant 1 g NH_4SCN et 2 ml de solution réactif 4% pour 100 ml d'eau distillée. Le précipité est ensuite lavé dans le creuset 4 ou 5 fois avec 2 ml d'un mélange d'une partie d'alcool absolu et quatre parties d'éther absolu, et finalement trois fois avec 1—2 ml d'éther absolu. On sèche dans l'exsiccateur à vide pendant 10—15 mn et on pèse immédiatement la combinaison.

Observations. Étant donné que le cuivre peut être déterminé pendant que le précipité $[Hg(C_{10}H_8N_2)]Cl_2$ est séché en étuve, la détermination des deux éléments, Hg+ Cu, dure seulement de 2,5—3,5 h.

Tableau 1

La détermination du mercure et du cuivre

nº de l'analyse	Hg contenu dans la solution g	Cu contenu dans la solution g	$[Hg(C_{10}H_8N_2)]Cl_2$ *trouvé* g	Hg *trouvé* g	Cu *trouvé* g	Différence mg	
						Hg	Cu
1	$0,0522^3$	$0,0284^7$	0,1116	$0,0523^5$	$0,0284^9$	−0,12	+0,02
2	$0,0560^7$	0,0125	0,1192	$0,0559^2$	0,0125	−0,15	—
3	$0,1266^3$	$0,0282^1$	0,2697	$0,1265^3$	$0,0282^7$	−0,10	+0,06
4	0,1078	0,0196	0,2303	$0,1080^5$	0,0195	+0,25	−0,10
5	0,2045	0,0210	0,4366	$0,2048^3$	$0,0210^8$	+0,33	+0,08
6	0,2501	0,0325	0,5325	$0,2498^2$	$0,0323^9$	−0,28	−0,11

II. *Manière de déterminer le mercure et le plomb*

Mode de travail. La solution contenant de l'azotate de mercure et azotate de plomb est neutralisée partiellement avec une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'au pH = 4—5 et le mercure est déterminé ensuite de la même manière que dans le cas précédent (I). Si le plomb se trouve en petite quantité, au-dessous de 1%, on peut opérer dans un milieu d'acide chlorhydrique. On a travaillé également avec des solutions de $HgCl_2$, de $Pb(NO_3)_2$, ou de $Pb(CH_3COO)_2$.

Pour la détermination du plomb on procède comme dans la méthode décrite plus haut (l.c.). Le filtrat obtenu après la séparation du mercure est évaporé jusqu'à 100 ml. La solution est chauffée jusqu'à proximité du point d'ébullition et on ajoute ensuite 5 g de sulfocyanure d'ammonium en état solide et 4—5 ml de solution de réactif. On continue à chauffer, en faisant bouillir légèrement jusqu'au moment où le précipité, formé éventuellement au commencement, se dissout complètement. Après refroidissement dans un courant d'eau, jusqu'à la température habituelle, on filtre le précipité par un creuset 1 G_3 ou A_3, en utilisant comme eau de rinçage une solution contenant 2 g de sulfocyanure d'ammonium et 2,5 ml de solution de réactif pour 100 ml d'eau distillée. Les autres opérations s'effectuent toujours comme dans le cas I, indiqué pour la détermination du cuivre. Le précipité séché correspond à la combinaison $[Pb(C_{10}H_8N_2)]\ (SCN)_2$.F = 0,4322.

Tableau 2

La détermination du mercure et du plomb

n° de l'analyse	Hg contenu dans la solution g	Pb contenu dans la solution g	$Hg(C_{10}H_8N_2)Cl_2$ g	Hg *trouvé* g	Pb *trouvé* g	Différence mg Hg	Différence mg Pb
1	0,0257	0,0840	0,0548	0,0257^{1}	0,0837^{6}	−0,02	−0,24
2	—	0,0630	0,0551	0,0258^{5}	0,0627^{1}	+0,12	−0,29
3	0,0514^{6}	0,0210	0,1098	0,0515^{1}	0,0208^{3}	+0,05	−0,17
4	—	0,0420	0,1099	0,0515^{6}	0,0421	+0,10	+0,10
5	0,0672^{3}	0,0840	0,1439	0,0675^{1}	0,0840^{2}	+0,28	+0,02
6	0,1344^{6}	0,0420	0,2864	0,1343^{6}	0,0418^{8}	−0,10	−0,12

III. *Détermination du mercure et du cobalt*

Mode de travail. Après la neutralisation partielle de la solution à analyser par une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'au pH = 3−5, on détermine le mercure de la même manière que dans le cas I et pour la détermination du cobalt on emploie la méthode rapide décrite ci-dessus (l. c.). On évapore le filtrat jusqu'à 100 ml, on chauffe à 60−70°, on ajoute 1 g de NH_4SCN et 4−5 ml de solution de réactif. On continue à chauffer pendant 2−3 mn après quoi on refroidit jusqu'à la température habituelle. Le précipité $[Co(C_{10}H_8N_2)]\ (SCN)_2$ est filtré, rincé, séché et pesé, ainsi que l'on a montré dans le cas I pour le dosage du cuivre. F = 0,120.

Tableau 3

La détermination du mercure et du cobalt

n° de l'analyse	Hg contenu dans la sol. g	Co contenu dans la sol. g	$Hg(C_{10}H_8N_2)\ Cl_2$ pesé g	Hg *trouvé* g	Co *trouvé* g	Différence mg Hg	Différence mg Co
1	0,0514^{6}	0,0338	0,1096	0,0514^{2}	0,0340	−0,04	+0,20
2	—	0,0676	0,1099	0,0515^{6}	0,0676^{5}	+0,10	+0,05
3	0,0672^{3}	0,0676	0,1430	0,0670^{9}	0,0675^{9}	−0,14	−0,01
4	—	0,0338	0,1436	0,0673^{7}	0,0338^{9}	+0,14	+0,09
5	0,1344^{6}	—	0,2872	0,1347^{4}	0,0339^{4}	+0,28	+0,14

IV. *Manière de déterminer le mercure et le nickel*

Mode de travail. Pour déterminer le mercure on emploie le même procédé que dans le cas I et pour déterminer le nickel on emploie la méthode rapide décrite ci-dessus (l. c.). On évapore le filtrat jusqu'à 40 ml (le pH de la solution = 2,5−4,5), on ajoute 1 g de sulfocyanure d'ammonium, et, s'il est encore nécessaire on ajoute 4−5 ml de solution de réactif, après quoi on introduit le verre contenant la solution avec les ions Ni^{2+} dans un bain d'eau chauffée, ou même dans un verre plus grand d'eau, en maintenant la solution à analyser pendant 10 mn à la température de 90−95° (on utilise un thermomètre). Après refroidissement, jusqu'à la température normale, on filtre le précipité par un creuset 1 G_3 ou A_3 et on agit ensuite comme dans le cas III pour déterminer le cobalt. Le précipité sec correspond à la combinaison $[Ni(C_{10}H_8N_2)_2\ [(SCN)_2$. F = 0,1205.

Tableau 4

La détermination du mercure et du nickel

n° de l'analyse	Hg contenu dans la sol. g	Ni contenu dans la sol. g	$Hg(C_{10}H_8N_2)\ Cl_2$ pesé g	Hg *trouvé* g	Ni *trouvé* g	Différence mg	
						Hg	Ni
1	$0,0672^3$	$0,0171^2$	0,1428	$0,0669^9$	$0,0171^7$	−0,24	+0,05
2	—	—	0,1435	$0,0673^2$	$0,0170^9$	+0,09	−0,03
3	$0,1344^6$	—	0,2869	0,1346	0,0170	+0,14	−0,12
4	$0,2016^9$	$0,0342^4$	0,4297	$0,2015^9$	$0,0343^4$	−0,10	+0,10

V. *La détermination du mercure et de l'antimoine*

Mode de travail. La solution contenant des ions de Hg^{2+} et de Sb^{2+} est traitée avec 1—3 g de tartrate de sodium pour masquer l'antimoine. Si la solution a un pH inférieur à 3, on ajoute 0,5—2 g d'acétate de sodium jusqu'à ce que l'on atteigne le pH = 4—5. Dans ces conditions le mercure est précipité et dosé ainsi qu'il a été montré ci-dessus et dans le filtrat, après évaporation jusqu'à 100—150 ml, on précipite l'antimoine avec de l'*ortho*-oxyquinoléine et on procède au dosage d'après la méthode connue.[14]

Tableau 5

La détermination du mercure et de l'antimoine

n° de l'analyse	Hg contenu dans la sol. g	Sb contenu dans la sol. g	$[Hg(C_{10}H_8N_2)]\ Cl_2$ g	Hg *trouvé* g	Sb *trouvé* g	Différence mg	
						Hg	Sb
1	$0,0672^3$	0,0398	0,1435	$0,0673^2$	$0,0398^3$	+0,09	+0,0
2	—	—	0,1431	$0,0671^3$	0,0399	−0,10	+0,1
3	—	—	0,1436	$0,0673^7$	0,0395	+0,14	−0,3
4	—	0,0597	0,1439	$0,0675^1$	$0,0594^5$	+0,28	−0,25
5	$0,1344^6$	—	0,2869	0,1346	$0,0593^4$	+0,14	−0,36

Sur la base des données expérimentales on constate que pour la détermination de l'antimoine on obtient, en général, des résultats moins satisfaisants, à cause des fortes concentrations en sels de la solution. En échange, la méthode donne de bons résultats pour la séparation et la détermination du mercure en présence de l'antimoine. Dans les autres cas on obtient de bons résultats, pour la détermination du mercure, ainsi que pour la détermination du cuivre, plomb, cobalt et nickel.

---

[14] Th. I. Pirtea, *Z. analyt. Chem.*, **203**, 411 (1695).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 943–947 (1967)

SUR LA STRUCTURE DES COBALTICYANURES DE COBALT ET DE COBALT ET THALLIUM

C. DRĂGULESCU et P. TRIBUNESCU

Faculté de Chimie industrielle, Timişoara, Str. Bocşei, 6

Reçu le 27 mars 1967

Dans ce travail on a poursuivi la détermination de la structure cristalline des combinaisons : $Co_3[Co(CN)_6]_2.3H_2O$ et $TlCo[Co(CN)_6]$. L'étude rœntgénographique par la methode des poudres (Debye-Scherrer) indique que les deux combinaisons possèdent un réseau cubique à faces centrées.

On trouve dans la littérature la description de nombreuses combinaisons mixtes de l'anion complexe $[Co(CN)_6]^{3-}$ avec un cation bivalent et un cation alcalin.[1] Dans une note antérieure [2] nous avons montré que l'anion $[Co(CN)_6]^{3-}$ peut donner aussi des combinaisons mixtes et, avec les cations monovalents : Ag^+ et Tl^+, des combinaisons qui cristallisent dans un réseau cubique. [3] Dans ce travail nous voulons présenter les résultats de nos recherches sur la possibilité d'obtenir une combinaison mixte des cations Co^{2+} et Tl^+ avec l'anion complexe $[Co(CN)_6]^{3-}$ et aussi sur la structure réticulaire de cette combinaison et de la combinaison simple, cobalticyanure cobalteux.

On connaît le sel cobalteux, rose, à 14 molécules d'eau : $Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 14H_2O$,[4] tandis que la combinaison mixte des deux cations Co^{2+} et Tl^+ : $CoTl[Co(CN)_6]$ n'est pas décrite dans la littérature.

Pour obtenir un précipité cristallin de cobalticyanure cobalteux, la solution avec le précipité a été maintenue à 40° pendant 48 heures. L'analyse de ce précipité — séché à 40° — montre que ce produit ne conduit que 12 molécules d'eau, ce qui nous a permis d'admettre que les 14, respectivement 12 molécules d'eau représentent, au moins partiellement, sinon dans leur totalité, de l'eau d'adsorption. Le thermogramme effectué, à une vitesse croissante de la température, de 10°/mn et même de 5°/mn, présente une courbe presque continue pour le processus de déshydratation, avec une faible modification de pente, environ à 110° — la déshydratation étant complète à 220°. D'autre part, le précipité rose, chauffé une heure au thermostat, à 110°, change de couleur donnant un produit bleu, dont la thermolyse signale encore un reste de trois molécules d'eau.

Pour constater si ces trois molécules d'eau sont en effet d'autre nature, c'est-à-dire de cristallisation et non pas d'adsorption, nous avons soumis une épreuve, en thermobalance, à un chauffage isotherme (110°). Du thermogramme obtenu on constate (fig. 1) qu'après 20 mn, le poids de l'épreuve reste constant et ne se modifie plus qu'à une température supérieure à 150°, la déshydratation étant complète aussi à 220°. Le résidu de la décomposition du produit anhydre (qui est finie à 400°) correspond à la formule du Co_3O_4.[5] La perte en poids de 150° jusqu'à 220° correspond elle aussi à trois molécules d'eau (la perte constatée correspond à 8,3% par rapport à 8,2% calculée).

---

[1] P. Pascal, « Nouveau Traité de Chimie Minérale », tome 18, Masson, Paris, 1959, p. 686.

[2] C. Drăgulescu et P. Tribunescu, *Studii şi Cercetări Şti. Chim. Baza Cercetări Şti. Timişoara*, **6**, 59 (1959).

[3] C. Drăgulescu et P. Tribunescu, *Rev. Chim. Minérale*, **2**, 119 (1965).

[4] Zwenger, *Liebigs Ann. Chem.*, **62**, 155 (1847), dans P. Pascal, loc. cit., p. 686 et 699.

Ces faits confirment l'hypothèse antérieure sur la nature différente de l'eau du précipité, dont seulement trois molécules appartiennent à la structure réticulaire et le reste à l'adsorption.

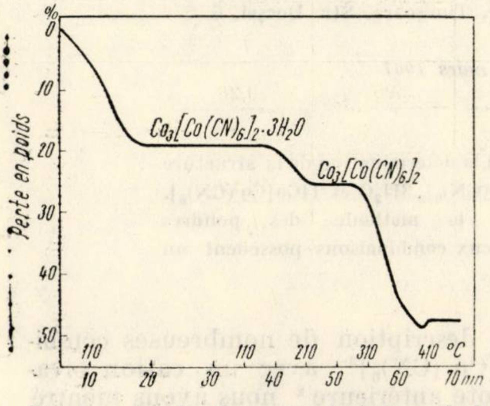


Fig. 1. — Courbe thermogravimétrique de la combinaison $Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 3H_2O$.

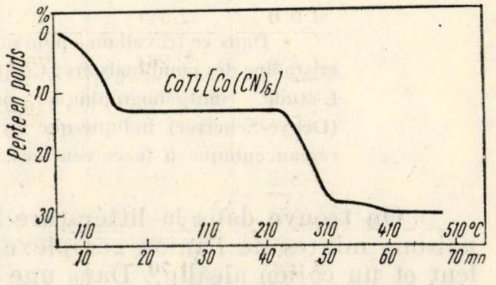


Fig. 2. — Courbe thermogravimétrique de la combinaison mixte $CoTl[Co(CN)_6]$.

Le cobalticyanure mixte $CoTl[Co(CN)_6]$ a été obtenu par précipitation, en faisant réagir une solution renfermant 30 ml de $Co(NO_3)_2$ 0,1 n et 300 ml de $TlNO_3$ 0,1 n avec 60 ml de $K_3[Co(CN)_6]$ 0,1 n. Parce que le contenu en eau du précipité rose-blanc obtenu était lui aussi variable — d'environ quatre molécules — dépendant de la température de séchage, ce produit a été soumis aux mêmes essais : chauffage isotherme à 110° dans un thermostat et chauffage isotherme à thermobalance.

Le thermogramme (fig. 2) indique une déshydratation complète après 15 mn, à 110°, le poids de l'épreuve restant ensuite constant jusqu'à 230° et à une température supérieure, la combinaison anhydre se décompose. Ces essais indiquent que la combinaison mixte ne contient pas d'eau de cristallisation.

L'étude rœntgénographique des deux combinaisons $Co_3[Co(CN)_6]_2.3H_2O$ et $CoTl[Co(CN)_6]$ a été effectuée par la méthode Debye—Scherrer, en utilisant une chambre cylindrique, dont le diamètre est de 57,5 mm, dans l'appareil Tu—R—M—60, pour l'étude de la structure fine. Le faisceau de rayons X a été obtenu à l'aide d'une anode en fer (filtre de Mn).

Les calculs effectués sur les rœntgénogrammes prouvent que ces deux combinaisons possèdent un réseau cubique à faces centrées, ainsi que les cobalticyanures d'argent et de thallium[3] et de cuivre.[6]

Les données structurelles obtenues par ces calculs sont présentées au tableau 1, qui contient dans sa première colonne les indices *h k l*, des plans réflecteurs et dans les autres colonnes les distances interréticulaires (*d*) et l'arête (*a*) de la maille élémentaire, calculées en angströms, pour chaque combinaison étudiée.

---

[5] C. Duval, « Inorganic Thermogravimetric Analysis », Amsterdam, 1953, p. 242.

[6] M. A. Rollier et E. Arreghimi, *Gazz. chim. Ital.*, **69**, 499 (1939).

Tableau 1

Les données structurelles obtenues par les calculs des rœntgénogrammes

h k l	$Co_3[Co/Cn/_6]_2 \cdot H_2O$		$CoTl[Co/CN/_6]$	
	d	*a*	*d*	*a*
2 0 0	5,041	10,08	5,128	10,25
2 2 0	3,570	10,10	3,612	10,22
3 1 1	3,042	10,09		
2 2 2			2,963	10,26
4 0 0	2,540	10,16	2,558	10,23
4 2 0	2,264	10,12	2,278	10,19
4 2 2	2,055	10,07	2,092	10,25
5 1 1 3 3 3	1,950	10,13		
4 4 0	1,787	10,10	1,802	10,20
5 3 1	1,707	10,10		
6 0 0 4 4 2			1,702	10,21
6 2 0	1,599	10,11	1,615	10,19
5 3 3	1,544	10,12		
4 4 4	1,459	10,11	1,471	10,18
7 1 1 5 5 1	1,415	10,10		
6 4 0			1,411	10,18
6 4 2	1,356	10,15	1,364	10,21
8 0 0			1,281	10,24
7 3 3	1,237	10,12		

DISCUSSIONS

A l'aide des données du tableau 1 on a calculé les valeurs des constantes réticulaires, dont les grandeurs sont :

Combinaison :	$Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 3H_2O$	$CoTl[Co(CN)_6]$
a (Å) =	10,11 ± 0,05	10,21 ± 0,05

Le réseau cristallin de ces combinaisons possède une structure composée, la base du réseau étant une maille élémentaire qui contient — pour les deux combinaisons — quatre anions $[Co(CN)_6]^{3-}$. La maille élémentaire de la combinaison $Co_3[Co(CN)_6]_2.3H_2O$ contient encore six cations Co^{2+} et six molécules d'eau, tandis que dans la maille élémentaire de la combinaison $CoTl[Co(CN)_6]$ il y a quatre cations Co^{2+} et de même quatre cations Tl^+.

Compte tenu du fait que la maille élémentaire de la combinaison $Co_3[Co(CN)_6]_2.\ 3H_2O$ renferme deux «molécules» et celle de la $CoTl[Co(CN)_6]$ quatre «molécules» on a calculé les densités rœntgénographiques, dont les valeurs sont présentées au tableau 2, qui renferme aussi les données expérimentales.

Tableau 2

Valeurs des densités rœntgénographiques

Combinaison	$Co_3[Co/CN/_6]_2 \cdot 3H_2O$	$CoTl[Co/CN/_6]$
ρ calc.	2,116	2,963
ρ exp.	2,065	2,833

La densité expérimentale a été mesurée à 22°, avec le pycnomètre, en utilisant l'alcool éthylique absolu, comme liquide d'immersion, où les deux substances sont pratiquement insolubles.

Dans le réseau cubique, dont la maille élémentaire renferme quatre anions $[Co(CN)_6]^{3-}$, ceux-ci occupent les nœuds et les centres des faces du cube élémentaire, tandis que les cations occupent des positions différentes, non équivalentes, dans le réseau. Une partie de ces cations, plus exactement quatre cations Co^{2+} occupent le milieu des arêtes et le centre de la maille élémentaire, en formant de même un réseau cubique à faces centrées, déplacé par rapport au réseau des anions $[Co(CN)_6]^{3-}$ avec $a/2$ sur les trois directions x, y et z.

Les quatre cations Tl^+ de la combinaison mixte sont placés à l'intérieur de la maille élémentaire, occupant alternativement les centres des octants, tandis que dans la combinaison simple $Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 3H_2O$ le reste des deux cations Co^{2+} et les six molécules d'eau se trouveront distribués statistiquement à l'intérieur de la maille de base, dans les centres des octants.

Les groupements CN se trouvent hexacoordinés avec symétrie octaédrique autour de Co^{3+} et, si on les considère comme des points, ils se placent en $\pm$/UOO ; OUO ; OOU/, où U a une valeur comprise entre 1/5 et 1/4. [7]

En raison de la disposition spatiale des particules, dans le réseau cristallin, la structure réticulaire des combinaisons : $Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 3H_2O$ et CoTl $[Co(CN)_6]$ appartient à la classe de symétrie O_h/Fm 3m/. [8]

Il faut mentionner que les cations Co^{2+}, lesquels occupent le milieu des arêtes et le centre de la maille élémentaire sont entourés en symétrie octaédrique par six groupements CN, tout comme les cations Co^{3+} des anions complexes, ce qui détermine un lien plus énergique de ceux-ci dans le réseau cristallin, par rapport aux autres cations de l'intérieur de la maille élémentaire. On constate ainsi que la formation de la combinaison mixte $CoTl[Co(CN)_6]$ a lieu même par la substitution des cations Co^{2+} à l'intérieur de la maille, entourés par douze groupements CN — mais à une distance plus grande — par des cations Tl^+.

---

[7] R. G. WYCKOFF, « Cristal Structures », tome 3, chap. 9, Interscience Publ., New York, 1960.

[8] « International Tables for X-Ray Crystallography », tome 1, Kynoch Press, Birmingham, 1965, p. 338.

La substitution respective se produit — comme on le voit — sans aucune modification du réseau cristallin, ayant lieu seulement une petite «dilatation» de la maille élémentaire, l'arête de celle-ci étant de 0,1 Å plus grande, pour la combinaison mixte $CoTl[Co(CN)_6]$, par rapport à l'arête de la combinaison simple $Co_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 3H_2O$. La faible différence de l'arête de la maille élémentaire des deux combinaisons est explicable compte tenu que les positions des cations substitués peuvent être considérées comme des trous dans le réseau cristallin. Les positions des deux cations Co^{2+} et les six molécules d'eau substituées par les quatre cations Tl^+ — d'un rayon évidemment plus grand — correspondent en effet à des positions interstitielles du réseau de base, des anions $[Co(CN)_6]^{3-}$, les plus volumineux du réseau.

Pour vérifier aussi par voie rœntgénographique si l'eau éliminée par les deux combinaisons jusqu'à 110° correspond à l'adsorption ou à la cristallisation, nous avons soumis des épreuves séchées à 40°, à un examen rœntgénographique. Les positions et les intensités des raies obtenues ont été identiques à celles des épreuves chauffées, ce qui confirme la composition formulée pour les deux combinaisons et le fait que l'excès de l'eau provient de l'adsorption.

CONCLUSIONS

Par l'étude rœntgénographique suivant la méthode des poudres on a déterminé la structure cristalline des cobalticyanures de cobalt et de cobalt et thallium. On a établi que les deux combinaisons forment un réseau cubique à faces centrées du groupe spatial O_h^5 (Fm 3m), dont les mailles élémentaires possèdent les dimensions : $a = 10{,}11$ et respectivement 10,21 Å.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 949–955 (1967)

COMPLEX COMPOUNDS OF HYDROXY-ACIDS WITH TRIVALENT METAL IONS. XVI

SPECTRAL PROPERTIES AND THE STRUCTURE OF MANGANESE (III) TARTRATE

J. MÁTHÉ and I. CĂDARIU

Babeş-Bolyai University, Department of Physical Chemistry,
Cluj, Str. Arany Janos nr. 11

Received December 26, 1966

In this paper the structure of manganese (III) tartrate was studied by spectral, magnetic and thermogravimetric measurements. The compound is a high spin complex with a magnetic moment 4.9 B.M. The solution spectrum contains three bands. With an axial crystal field these bands can be explained as transitions from the ground state ($^5B_{1g}$) to the excited states : $^5A_{1g} \leftarrow {}^5B_{1g}$, $^5B_{2g} \leftarrow {}^5B_{1g}$, $^5E_g \leftarrow {}^5B_{1g}$. 10Dq has a value of 17,240 cm^{-1}. In solid state there is evidence for a new band, showing a more pronounced distorsion of the complex. The infrared spectra indicate that the carboxylic groups have not been coordinated to the central ion, to the manganese ion being bonded the four ionized hydroxy groups from the tartric anions and two molecules of water in *trans* positions.

In a series of previous papers some investigations on the complex formation of hydroxy-acids with Fe (III) and Al(III) have been made. It was shown that the presence of hydroxy groups in these acids play an essential role in the formation of chelate compounds. In these papers the composition and stability of complex compounds formed with tartaric,[1] sulfosalicylic, [2] β-resorcylic, [3] citric [4] acids were determined. The manganese (III) forms with sodium tartrate in alkaline medium a green compound [5] having the composition : $Mn(C_4H_2O_6)_2Na_5 . 11 H_2O$. In the present paper the structure of this compound was studied by spectral, magnetic and thermogravimetric measurements.

---

[1] I. Cădariu and L. Oniciu, *Studii şi Cercetări Chim., Fil. Cluj*, **5**, 95 (1954) ; I. Cădariu, G. Niac and L. Oniciu, *Studii şi Cercetări Chim., Fil. Cluj*, **12**, 1 (1961) ; I. Cădariu, Z. Andrei and L. Oniciu, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1962**, 71 ; I. Cădariu and Z. Andrei, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1962**, 59.

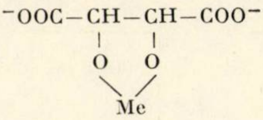
[2] I. Cădariu and L. Oniciu, *Studii şi Cercetări Chim., Fil. Cluj*, **10**, 113 (1959) ; **12**, 77 (1961) ; I. Cădariu and T. Goina, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1962**, 15.

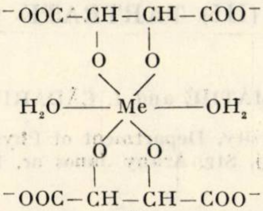
[3] L. Oniciu and E. Schmidt, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 849 (1964) ; *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **11**, 363 (1963).

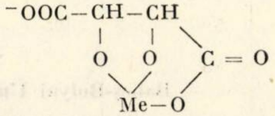
[4] I. Cădariu and T. Goina, *Studia Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1961**, 25.

[5] P. Job and P. Goissedet, *Compt. rend.*, **152**, 265 (1911).

The following structure for the complex compounds of tartrate anion $C_4H_2O_6^{4-}$ are given in the literature : a) the central ion is bound to the ionized hydroxyl groups[5-7] (formula I and II), b) two of the hydroxyl oxygens and one of the carboxylate oxygens of the tartrate ion are joined to the central ion [7,8] (formula III). The spectral and magnetic properties of the


I


II


III

$Mn(C_4H_2O_6)_2Na_5.11H_2O$ can be used for the determination of the probable structure of this compound by studying the way in which the ligand is bound to the central ion. The infrared spectra of tartrato-complexes were studied by Lecomte and coworkers.[9-15] Recently Frei and coworkers[16] have recorded the infrared spectrum of $Mn(C_4H_2O_6)_2Na_5.11H_2O$. The visible spectra of a series of manganese (III) compounds were studied in the last few years.[17-30] From complex compounds of Cr(II), having the same electronic structure as the manganese (III), the hydrated ion [31] and some simple salts were investigated.[32-34]

[6] K. Jellinek and H. Gordon, *Z. phys. Chem.*, **112**, 207 (1924).

[7] P. Pfeiffer, H. Simons and E. Schmitz, *Z. anorg. allg. Chem.*, **256**, 318 (1948).

[8] A. Rosenheim, I. Baruttschisky, W. Bulgrin, W. Plato and G. Ebert, *Z. anorg. allg. Chem.*, **200**, 173 (1931).

[9] C. Duval and J. Lecomte, *Compt. rend.*, **219**, 483 (1944).

[10] J. Lecomte and C. Duval, *Bull. Soc. chim. France*, **13**, 481 (1946).

[11] M. Girard and J. Lecomte, *Compt. rend.*, **241**, 292 (1955).

[12] J. Lecomte and M. Girard, *Compt. rend.*, **240**, 415 (1955).

[13] M. Girard, *Bull. Soc. chim. France*, **1955**, 571.

[14] M. Girard and. J. Lecomte, *J. Phys. Radium*, **17**, 9 (1956).

[15] M. Girard, *Bull. Soc. chim. France*, **1957**, 234, 245.

[16] V. Frei, J. Loub, V. Cáslavská and M. Mach, *Chem. Zvesti*, **18**, 739 (1964).

[17] D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2757 (1962).

[18] O. G. Holmes and. D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1686 (1957).

[19] H. Hartmann and H. L. Schläfer, *Z. Naturforsch.*, **6a**, 760 (1951).

[20] C. Furlani and. A. Ciana, *Ann. chim. (Ital.)*, **48**, 286 (1958).

[21] A. B. P. Lever, J. Lewis and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5262.

[22] R. Dingle, *J. Mol. Spectroscopy*, **9**, 426 (1962).

[23] J. P. Fackler and. L D. Chawla, *Inorg. Chem.*, **3**, 1130 (1964).

[24] T. S. Piper and R. L. Carlin, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1809 (1961).

[25] E. R. Nightingale, *Anal. Chem.*, **31**, 146 (1959).

[26] T. S. Piper and R. L. Carlin, *Inorg. Chem.*, **2**, 260 (1963).

[27] T. S. Piper and R. L. Carlin, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1208 (1960).

[28] W. E. Hatfield, R. C. Fay, C. E. Pfluger and T. S. Piper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 265 (1963).

[29] J. A. Hers and N. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4744 (1950).

[30] J. P. Fackler, T. S. Davis and J. D. Chawla, *Inorg. Chem.*, **4**, 130 (1965).

[31] H. L. Schläfer and H. Skoludek, *Z. phys. Chem.* (N.F.) **11**, 277 (1957).

[32] W. A. Runciman and R. W. G. Syme, *Phil. Mag.*, **8**, 605 (1963).

[33] J. P. Fackler and D. G. Holach, *Inorg. Chem.*, **4**, 954 (1965).

[34] D. G. Holach and J. P. Fackler, *Inorg. Chem.*, **4**, 1112 (1965).

EXPERIMENTAL

The complex compound $Mn(C_4H_2O_6)_2\,Na_5.\,11H_2O$ was prepared by Job's method. [5] The infrared spectrum was recorded with a Zeiss I.R. 10 spectrophotometer, using KBr pellets and nujol techniques. The characteristic frequencies are listed in table 1. The visible and near infrared spectrum (later in D_2O) was observed on a Zeiss VSU and a Beckmann DK spectrophotometer. To prevent the decomposition of the complex in solution, the compound was dissolved in 1.8 molar solution of $Na_2C_4H_4O_6$. In the spectrum of this solution we have observed three bands in the range 400—2000 nm (Fig. 1). The characteristic parameters of these bands are listed in table 2. We have additionally recorded the absorption spectrum of crystals in paraffin oil, and the diffuse reflectance spectrum (Fig. 2). According to some authors the diffuse reflectance spectrum can be used for structural studies. There is a correlation between the reflectance and solution spectrum, provided that no structural modifications by dissolving the salts take place.[34—39]

Table 1

IR spectrum of the $MnT_2\,Na_5.11H_2O$ and $MnT_2Na_5(\bar{\nu}cm^{-1})$

(1675)	1590	1390	1305	1215	1115	1070	1040	995	935	860	800	745	645
?	3	3	2	1	1	3	2	1	2	2	1	2	3
	1600	1400	1325	1230	1125	1080	—	995	?	860	815	750	645
	3	3	2	1	3	3		1		2	2	2	2

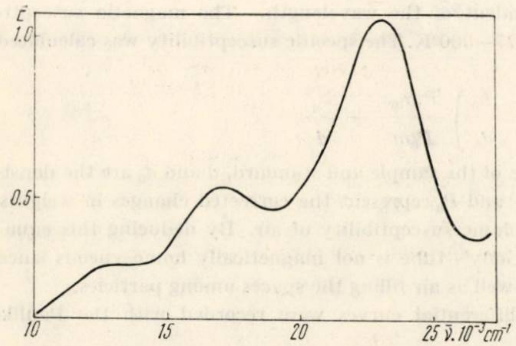


Fig. 1. — Visible absorption spectrum of $MnT_2Na_5.11\,H_2O$ in solution of $Na_2C_4H_4O_6$ (1.8 M/1).

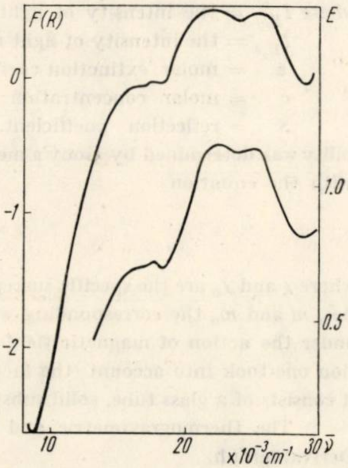


Fig. 2. — Diffuse reflectance spectrum (above), and the absorption spectrum of microcrystalline sample in paraffin oil (below).

---

[35] G. Kortüm and G. Schreyer, *Angew. Chem.*, **67**, 694 (1955).

[36] G. Kortüm and G. Schreyer, *Z. Naturforsch.*, **11A**, 1018 (1956).

[37] J. Szőke and J. Császár, *Magyar Tud. Akad. Központi Fizikai Int. Közl.*, **11**, 47 (1963).

[38] J. Császár, *Magyar Kém. Folyóirat*, **68**, 243 (1962).

[39] R. J. H. Clark, *J. Chem. Educ.*, **41**, 488 (1964).

Table 2

Characteristic parameters of the bands observed in visible spectra of the $MnT_2Na_5.11H_2O$.

Bands		I	II	III	IV
$\bar{\nu}$ cm^{-1}	a	11 800	17 240	22 900	—
	b	12 100	17 240	22 800	—
	c	15 000	17 600	22 000	25 300
	d	15 000	17 500	22 400	25 000
ε mol^{-1} l cm^{-1}	a	62	139	274	
	b	60	129	260	

a) solution spectrum in D_2O ; 1.5 M/1 $Na_2C_4H_4O_6$
b) solution spectrum in H_2O, 1.8 M/1 $Na_2C_4H_4O_6$
c) diffuse reflectance spectrum
d) solid absorption spectrum

According to Kubelka and Munk [40] the function $F(R)$ is direct proportional to the molar extinction coefficient and concentration. The function $F(R)$ is defined as follows :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\varepsilon c}{0.4343.S}$$

and

$$R = I_R / I_{R,s}$$

where I_R = the intensity of light reflected on the sample
$I_{R,s}$ = the intensity of light reflected on the standard (MgO)
ε = molar extinction coefficient
c = molar concentration
S = reflection coefficient, independent of the wavelength. The magnetic susceptibility was determined by Gouy's method at 77—300°K. The specific susceptibility was calculated with the equation

$$\chi = \left(\chi_0 - \frac{k_0}{d_0}\right)\frac{P.m_0}{P_0 m} + \frac{k_a}{d}$$

where χ and χ_0 are the specific susceptibilities of the sample and standard, d and d_0 are the densities, m and m_0 the corresponding weights. P and P_0 represent the corrected changes in weights under the action of magnetic field k_a — volume susceptibility of air. By deducing this equation one took into account the fact, that Gouy's tube is not magnetically homogeneous since it consists of a glass tube, solid substance as well as air filling the spaces among particles.

The thermogravimetric and thermodifferential curves were recorded with the Paulik Derivatograph.

DISCUSSION

For the interpretation of the spectral properties of manganese (III)-tartrate, the ligand-field method has been applied. [41-47] From susceptibility data it results that the compound is a high spin complex, the magnetic moment of 4.9 B.M. corresponds to four unpaired electrons. In the octahedral field the five d orbitals split into two groups, t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) and e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}). In the d^4 configuration only one transition ${}^5T_{2g} \leftarrow {}^5E_g$ is predicted. With the deformation of the octahedral structure, further splits occur. In the axial field (D_{4h} symmetry) the t_{2g} orbitals split into e_g (d_{xz}, d_{yz}) and b_{2g} (d_{xy}), the e_g orbitals split into a_{1g} (d_{z^2}) and b_{1g} (d_{x-y}) species (Fig. 3). In this field the positive hole is located in the $d_{x^2-y^2}$ orbital, the electronic configuration of the complex, in the ground state is $e_g^2\, a_{1g} b_{2g}$ (${}^5B_{1g}$ state). The excitation of an electron gives rise to the configurations $e_g^2\, b_{2g}\, b_{1g}$ (${}^5A_{1g}$), $e_g^2 a_{1g} b_{1g}$ and $e_g a_{1g} b_{1g} b_{2g}$ (${}^5B_{2g}$ and ${}^5E_g$ states). Pronounced axial deformation of the complex may give rise to the inversion of the ${}^5A_{1g}$ and ${}^5B_{1g}$ states.

---

[40] P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Amer.*, **38**, 448 (1948).

[41] C. J. Ballhausen, "Introduction to the Ligand Field Theory", McGraw Hill Book Company, New York, 1962.

[42] T. Dunn "Modern Coordination Chemistry Principles and Methods", edited by J. Lewis and R. C. Wilkins, Interscience Publ., New-York, 1960.

[43] W. Moffit and C. J. Ballhausen, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **7**, 107 (1956).

[44] Th. M. Dunn, D. S. McClure and R. G. Pearson, "Crystal Field Theory", Haerper & Row, Publishers, New York, 1965.

[45] Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 753, 766 (1954).

[46] L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1004, 1819 (1955).

[47] F. Gilde and M. Bán, *Magyar Fizikai Folyóirat*, **8**, 95 (1960) ; *Acta Phys. Hung.*, **12**, 13 (1961) ; *Acta Phys. Chemica Szeged*, **5**, 3 (1959).

In the rhombic symmetries (point group D_{2h}) the splitting of the five degenerated d orbitals is complete, the d_{z^2} orbital forms the basis for the A_g irreducible representation (denoted by α_g), $d_{x^2-y^2-y^2}$ belongs to the species a_g, d_{xy} to b_{1g}, d_{yz} to b_{3g} and d_{xz} to b_{2g} species.

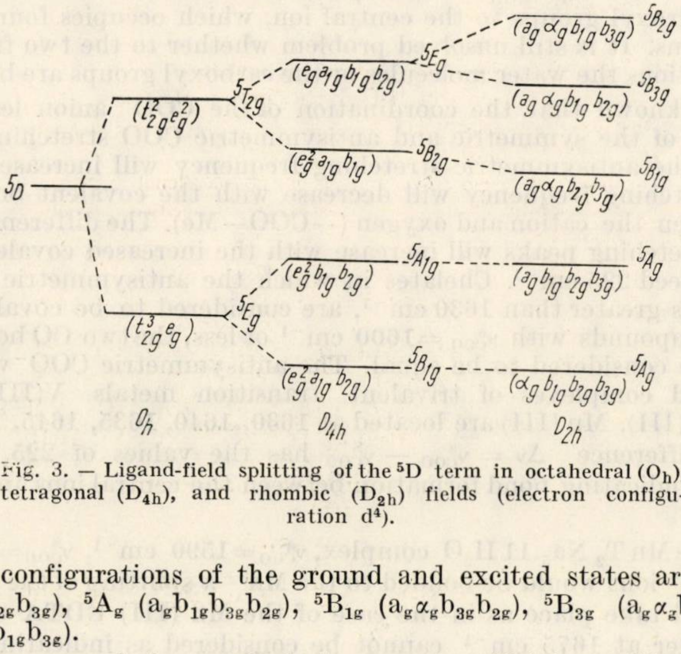


Fig. 3. — Ligand-field splitting of the ${}^5D$ term in octahedral (O_h), tetragonal (D_{4h}), and rhombic (D_{2h}) fields (electron configuration d^4).

The configurations of the ground and excited states are (Fig. 3): ${}^5A_g(\alpha_g b_{1g} b_{2g} b_{3g})$, ${}^5A_g$ ($a_g b_{1g} b_{3g} b_{2g}$), ${}^5B_{1g}$ ($a_g \alpha_g b_{3g} b_{2g}$), ${}^5B_{3g}$ ($a_g \alpha_g b_{1g} b_{2g}$) and ${}^5B_{2g}$ ($a_g \alpha_g b_{1g} b_{3g}$).

In the case of the octahedral symmetry (O_h) in visible spectra we obtain only one band. Through axial deformation of the complex (D_{4h} symmetry) the visible spectra consist of three bands, the maximal number of bands (spin allowed d-d transitions) being four in the cases of lower symmetries (D_{2h}, C_{2v}, etc.).

In the solution spectra of $Mn\,T_2\,Na_5 \cdot 11\,H_2O$ three bands were obtained. These bands correspond to transitions : ${}^5A_{1g} \leftarrow {}^5B_{1g}$, ${}^5B_{2g} \leftarrow {}^5B_{1g}$ and ${}^5E_g \leftarrow {}^5B_{1g}$. This level scheme is in accordance with the band intensities ; the intensity is maximal for the transition ${}^5E_g \leftarrow {}^5B_{1g}$ and decreases with the band frequencies.[48, 49] The ligand-field splitting parameters have the values : Dq = 1724 cm^{-1}, Ds = 2490 cm^{-1}, Dt = 364 cm^{-1} (in D_2O) and Dq = 1724 cm^{-1}, Ds = 2523 cm^{-1}, Dt = 400 cm^{-1} (in H_2O), indicating a more pronounced axial deformation in the H_2O as compared to the deformation in D_2O (hydrogen bridge formation effect).

In the spectra of the crystallized compound a new band at 25400 cm^{-1} appears, indicating the reduction of the complex symmetry in the crystalline state, rhombic symmetry (D_{2h}) if the compound is a *trans*-complex, and C_{2v} symmetry for the *cis* structure. The splitting is smaller for the *cis* compounds, and often causes only a broadening or asymmetry of the band.[40] It seem that a rhombic deformation takes place, this fact leading to the splitting of the ^5E_g state. The predicted transitions are : $^5A_g(a_g) \leftarrow {}^5A_g(\alpha_g)$, $^5B_{1g} \leftarrow {}^5A_g$ $^5B_{3g} \leftarrow {}^5A_g$, $^5B_{2g} \leftarrow {}^5A_g$ (Fig. 3).

To get indications on the bonding way of tartrate anion to the manganese, we have recorded the IR spectrum. In the spectrum of the complex essential modifications as compared to the sodium tartrate spectrum can be noticed. From the spectrum of the complex the deformation band of C—OH group δ_{COH} is absent ; this fact indicates the bonding of the ionized hydroxyl groups to the central ion, which occupies four coordination positions. It is still unsolved problem whether to the two free coordination positions the water molecules or the carboxyl groups are bonded.

It is known that the coordination of the COO^- anion leads to the band shift of the symmetric and antisymmetric COO stretching frequencies.[50–52] The antisymmetric stretching frequency will increase, the symmetric stretching frequency will decrease with the covalent bond formation between the cation and oxygen (—COO—Me). The difference between the two stretching peaks will increase with the increased covalent character and exceed 225 cm^{-1}. Chelates in which the antisymmetric stretching frequency is greater than 1630 cm^{-1}, are considered to be covalently bonded. In compounds with $\nu^a_{COO} = 1600$ cm^{-1} or less, the two CO bond lengths in COO are considered to be equal. The antisymmetric COO^- vibration in EDTA acid complexes of trivalent transition metals V(III), Cr(III), Fe(III), Co(III), Mn (III) are located at 1630, 1640, 1635, 1645, 1660 cm^{-1}, and the difference $\Delta\nu = \nu^a_{COO} - \nu^s_{COO}$ has the values of 225, 280, 250, 275 cm^{-1}, indicating bond formation between the central ions and carboxylic groups.

In the $Mn\,T_2\,Na_5.11\,H_2O$ complex, $\nu^a_{COO} = 1590$ cm^{-1}, $\nu^s_{COO} = 1390$ cm^{-1}. If two COO^- ions would be bonded to the Mn^{3+} a splitting of the 1600 cm^{-1} band would take place as in the case of the Mn (III) EDTA complex.[53] The shoulder at 1675 cm^{-1} cannot be considered as indicating the exis-

---

[48] I. B. Bersuker, *Zhur. strukt. Khim.*, **3**, 64 (1962).

[49] C. J. Ballhausen, *Acta Chem. Scan.*, **9**, 821 (1955).

[50] D. T. Sawyer and J. M. Mc Kinnie, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 4191 (1960).

[51] K. Nakamoto, Junnosuke Fujita, Shizno Tanaka and Nasahisa Kobayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4904 (1957).

[52] K. Nakamoto, Yukiyoshi Mosimoto and A. E. Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4529 (1961).

[53] Y. Yoshino, A. Ouchi, Y. Tsunoda and M. Kojina, *Canad. J. Chem.*, **40**, 775 (1962)

tence of a COO^- group covalently bonded to the central ion. We have recorded also the IR spectrum of the anhydrous salt. The bands noticed at 935 and 1040 cm^{-1} disappear with dehydration indicating that these bands are probably characteristic of the coordinated water.

For information about the bonding ways of water molecules in the complex we have recorded the thermogravimetric and thermodifferential curves. For these curves only one step, corresponding to the total loss of water molecules, is obtained. This fact indicates that no difference among the water molecules can be established from these studies.

From IR and visible spectral data we concluded that the complex has structure II, in which to the manganese ion are coordinated the four ionized hydroxy groups from the tartrate anions and two molecules of water in *trans* positions.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 949–955 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 957 – 962 (1967)

PAPER ELECTROPHORETIC STUDY OF THE FORMATION OF LANTHANUM AND CERIUM COMPLEXES WITH GLUCONIC ACID USING La^{140} AND Ce^{141}

GH. MARCU and GH. MURGU

Laboratory of Radioactive Elements Chemistry, "Babeş-Bolyai" University, Cluj, str. Arany Janos nr. 11

Received September 29, 1966

The formation of gluconates of La^{3+} and Ce^{3+} was studied by means of paper electrophoresis and the stability constants for the compounds : $[La(GH_4)_3]^0$ and $[Ce(GH_4)]^0$ were calculated : $\lg \beta_{3(La)} = 5.71$ and $\lg \beta_{1(Ce)} = 2.31$. The instability constants in the case of lanthanum were : $pk_1 = 2.60$; pk_2 2.15 ; $pk_3 = 1.54$ and for cerium $pk_1 = 3.64$. Meanwhile the electrophoretic mobilities of La^{3+} and Ce^{3+} ions were determined for the first time, in 1.0 M gluconic acid medium in the range of $pH = 0.75 - 5.20$ working with Whatman No. 1 paper at ∼ 600 V.

The most important studies on the formation of rare-earth complex combinations with gluconic acid were carried out by Kostromina[1–7]. On the basis of these works it results that trivalent ions of the rare earths react with gluconic acid (HGH_4) according to the equation :

$$Me^{3+} + n\ HGH_4 \rightleftarrows [Me(GH_4)_n]^{(3-n)+} + n\ H^+$$

where $n = 1, 2, 3$. Among rare earths La(III) was especially studied through pH measurements, conductivity and optical rotation. Thus it was established that La(III) forms with gluconic acid compounds as follows :

$$[La(GH_4)]^{2+}\ ;\ [La(GH_4)_2]^{+}\ ;\ [La(GH_4)_3]^{0}$$

The instability constants of the above compounds were determined : $pk_1 = 2.38$; $pk_2 = 1.90$; $pk_3 = 1.43$. The structures of these compounds

---

[1] Y. A. Fialkov and N. A. Kostromina, *Zhur. neorg. Khim.*, **4**, 1567 (1959).

[2] N. A. Kostromina, *Dopovidi Akad. nauk. Ukrain. R.S.R.*, 1182 (1961).

[3] N. A. Kostromina, *Khim. rastvorov redkozem. elementov*, Akad. nauk. Ukr. SSR, Inst. obshch. i neorgan. khim., **3**, 118 (1962).

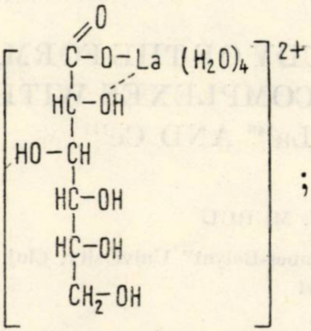
[4] N. A. Kostromina, *Radiokhimiya*, **4**, 167 (1962).

[5] N. A. Kostromina, *Ukrain. khim. Zhur.*, **26**, 3 (1960) ; **26**, 299 (1960).

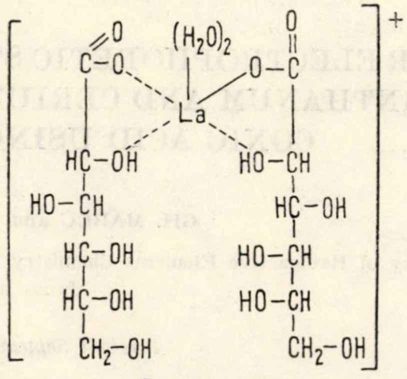
[6] N. A. Kostromina, **5**, 95 (1960) ; **7**, 1559 (1962). *Zhur. neorg. Khim.*, **8**, 1900 (1963).

[7] N. A. Kostromina, "Redkozemelnyie elementy", Izd. Akad. nauk. SSSR, Moscow, 1963, p. 160.

or ratios 1 : 1 and 1 : 2 are :



$[La(GH_4)]^{2+}$;



$[La(GH_4)_2]^+$

As for Ce(III), different studies[5-8] have established that it forms only compounds of the form $[Ce(GH_4)]^{2+}$ where pk = 2.62.

On the basis of previous results[9-12] which were obtained in applying the paper electrophoretic method with the help of radioisotopes in the study of the formation of complex compounds, we aimed at initiating the present study on the formation of La (III) and Ce(III) gluconates.

FUNDAMENTALS

As a result of the reaction between gluconic acid and La^{3+} and Ce^{3+}, under the conditions of these experiments compounds of the type $[La(GH_4)_3]^0$ and $[Ce(GH_4)]^{2+}$ were formed according to the equations :

$$La^{3+} + 3\ HGH_4 \rightleftharpoons [La(GH_4)_3]^0 + 3\ H^+$$

$$Ce^{3+} + HGH_4 \rightleftharpoons [Ce(GH_4)]^{2+} + H^+$$

$$K'_{La} = \frac{[[La(GH_4)_3]^0]\ [H^+]^3}{[La^{3+}]\ [HGH_4]^3}\ ;\quad K'_{Ce} = \frac{[[Ce(GH_4)]^{2+}]\ [H^+]}{[Ce^{3+}]\ [HGH_4]}$$

where K'_{La} and K'_{Ce} are the equilibrium constants of the corresponding reactions. Applying the relation of Consden, Gordon and Martin[13] we obtained the following relations :

$$\lg \frac{u - u_{La^{3+}}}{u_{[La(GH_4)_3]^0} - u} = \lg K'_{La} + 3 \lg C + 3\,pH$$

$$\lg \frac{u - u_{Ce^{3+}}}{u_{[Ce(GH_4)]^{2+}} - u} = \lg K'_{Ce} + \lg C + pH$$

[8] D. T. Sawyer, R. T. Ambrose, *Inorg. Chem.*, **1**, 296 (1962).

[9] Gh. Marcu, Anal. Univ. Buc., Ser. Sti. Naturii (Chimie), **14**, 9 (1965).

[10] Gh. Marcu, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **10**, 141 (1966).

[11] Gh. Marcu and K. Samochocka, *Stud. Univ. Babeş Bolyai*, Chem., **10**, 71 (1965).

[12] Gh. Marcu and K. Samochocka, *Stud. Univ. Babeş Bolyai*, Chem. **11**, 15 (1966).

[13] R. Consden, A. H. Gordon and A. P. Martin, *Biochem. J.*, **49**, 33 (1946).

where u—is the sum of the electrophoretic mobilities of the complexated and uncomplexated ions.

$u_{La^{3+}}$ and $u_{Ce^{3+}}$ — the electrophoretic mobility of lanthanum and cerium ions.

$u_{[La(GH_4)_3]^0}$ and $u_{[Ce(GH_4)]^{2+}}$ — the electrophoretic mobility of complex ions.

$C = [HGH_4]$

The equilibrium constants for the above elements were calculated with the help of these relations. Further, applying the relation :

$$\lg \beta_N = \lg K' + N.pK_{HA}$$

which considers the dissociation constant of the gluconic acid ($pK_{HA} = 3.56$), the stability constants for lanthanum and cerium compounds were calculated.

EXPERIMENTAL

The experiments were carried out through a device in which the Whatman No 1 chromatographic paper was put between two glass plates, bath cooled at 20°. A 1.0 M gluconic acid medium was used in the pH range 0.75—9.20 which was adjusted with NaOH at an ionic strength $\mu \cong 0.1$. The lanthanum and cerium were labelled with the help of La ^{140} and Ce ^{141} radioisotopes. These were dropped with the help of a micropipette in the center of the chromatographic paper (2 cm × 34 cm). The duration of an experiment was of 30 minutes at a potential difference of ~600 V an 10 mA. The shift of the labelled compounds was radiometrically followed with the help of a Geiger-Müller counter and was calculated in relation with the position of glucose which settled next to the radioactive sample. With the help of the relation of H. G. Kunkel and A. Tiselius [14] and of the R_f values of these compounds the sum of electrophoretic mobilities (u) was calculated as function of pH, the obtained values being shown in table 1.

Table 1

Migration and electrophoretic mobility sum in 1.0 M gluconic acid medium for La^{3+} and Ce^{3+}

pH	Ion migration (d), cm		Electrophoretic mobility sum, $u.10^{-4}$, $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	
	La^{3+}	Ce^{3+}	La^{3+}	Ce^{3+}
0.75	−3.00	−5.10	−2.69	−4.00
1.00	−2.50	−4.50	−2.19	−3.39
1.45	−2.00	−2.25	−1.78	−1.67
1.60	−1.50	−1.25	−1.34	−0.98
2.10	−1.60	−0.90	−1.42	−0.66
3.05	−0.80	−0.35	−0.82	−0.27
3.65	−0.70	−0.50	−0.61	−0.38
4.55	−0.60	−0.10	−0.53	−0.07
5.20	−0.50	0.0	−0.44	0.0

---

[14] H. G. Kunkel and A. Tiselius, *J. gen. Physiol.*, **35**, 89 (1951).

INTERPRETATION OF RESULTS

1) *Formation of La (III) gluconates*

Plotting the electrophoretic mobilities *versus* pH, we obtained the characteristic curve for complex compounds formation in the case of lanthanum, as shown in figure 1. It can be seen that in a strongly acid medium where the La^{3+} ion is predominant, the electrophoretic mobility has high values and the labelled compound migrates towards the anode. As the acidity becomes lower and the formation of lanthanum gluconates begins, the mobility lowers to zero. The aspect of the curves in an "S" shape which are superposed, shows the existence of more lanthanum compounds in the solution. The shape of the curve proves also that in the experimental conditions no negatively charged compounds were formed, because no migration towards the catode was obtained. After the graphical determination of the values of electrophoretic mobilities of the reaction partners (table 1), the curve lg $\frac{u - u_{Me^{3+}}}{u_{[Me(GH_4)_n]^{3-n}} - u}$ *versus* pH was plotted, as shown in figure 1 b. With its help the formation pH was determined, as well as the values of the stability and instability constants.

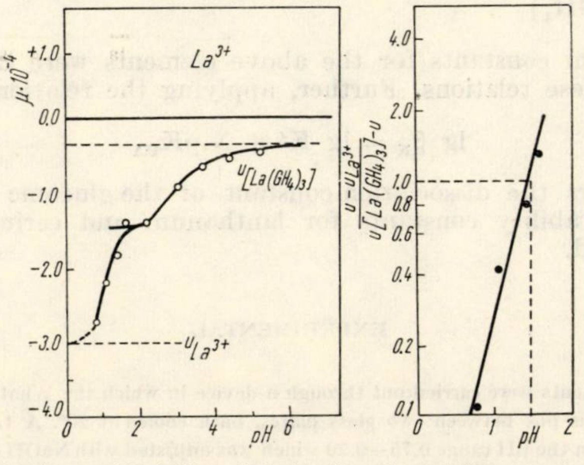


Fig. 1. — *a*, Variation of electrophoretic mobility sum for La^{3+} as a pH function, in 1.0 M gluconic acid medium. *b*, Determination of formation pH for La^{3+} compounds.

Table 2

Values of electrophoretic mobilities graphically obtained

Reaction partners	$u \cdot 10^{-4}$, $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$
La^{3+}	−3.00
Ce^{3+}	−4.50
$[La(GH_4)_3]^0$	−0.30
$[Ce(GH_4)]^{2+}$	−0.0

From table 3 it can be noticed that the value of the stability constant is lg $\beta_3 = 5.72$ and for the instability constant pK = 6.29. As for the pk_1, pk_2 and pk_3 values these are close to those described in literature and determined by other methods. [5, 7]

Table 3

Formation constant values for La(III) compounds

Method used	Stability constant lgβ_3	Instability constants				
		pK	pk_1	pk_2	pk_3	K
Electrophoresis	5.72	6.29	2.60	2.15	1.54	5.26×10^{-7}
Potentiometry [5,7]			2.60			
Ion exchange [7]			2.38	1.90	1.42	

2) *Formation of Ce (III) gluconates*

In the case of Ce^{3+} the electrophoretic mobility-pH curve has a simple shape, which proves the formation of only one compound $[Ce(GH_4)]^{2+}$. For the determination of the pH of formation we proceeded as in the previous case (fig. 2) and the stability constant was determined.

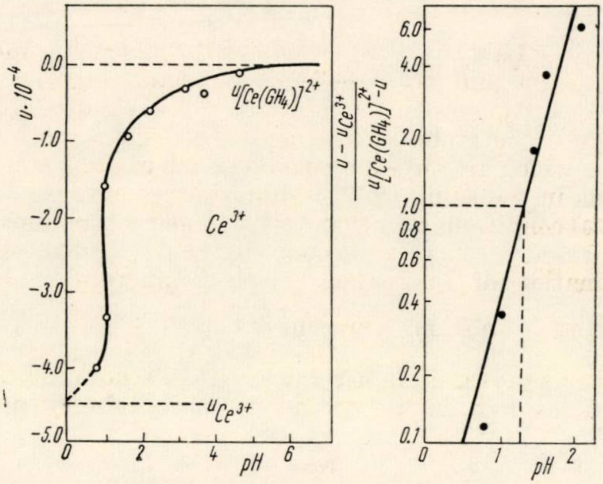


Fig. 2. — *a*, Variation of electrophoretic mobility sum for Ce^{3+} as a pH function, in 1.0 M gluconic acid medium. *b*, Determination of formation pH for Ce^{3+} gluconate.

As seen from table 4, the stability constant value is lg $\beta_1 = 2.36$ and the instability constant is pK = 3.64. The pK value is close to the one determined by Kostromina.[6]

Table 4

Formation constant values for Ce(III) compounds

Method used	Stability constant $\lg\beta_1$	Instability constants	
		pk_1	K
Electrophoresis	2.36	3.64	2.29×10^{-4}
Potentiometry[5]		2.62	2.42×10^{-3}

CONCLUSION

1) The formation of La^{3+} and Ce^{3+} gluconates was studied by means of La^{140} and Ce^{140} radioisotopes through paper electrophoresis; the stability constants were calculated for $[La(GH_4)_3]$ and $[Ce(GH_4)]^{2+}$ which are $\lg \beta_{3(La)} = 5.72$ and $\lg \beta_{1(Ce)} = 2.36$.

2) For the first time the electrophoretic mobilities of La^{3+} and Ce^{3+} ions were determined, in 1.0 M gluconic acid media and in the pH range 0.75–5.20, on Whatman No 1 paper and at $\sim$ 600 V.

3) Meanwhile the instability constants were determined. In the case of lanthanum $pk_1 = 2.60$ $pk_2 = 2.15$ $pk_3 = 1.54$. For cerium $pk_1 = 3.64$.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 963 – 968 (1967)

DÉTERMINATION DES TRACES DE COBALT PAR LA MÉTHODE CINÉTIQUE

GR. POPA et D. COSTACHE

Faculté de Chimie de l'Université de Bucarest,
Spl. Independenţei, 89

Reçu le 8 novembre 1966

On a étudié la détermination des traces de cobalt en utilisant l'effet catalytique du cobalt sur la réaction d'oxydation de 9-phényl-2,3,7,trioxyfluorone par l'eau oxygénée en milieu alcalin.

L'étude a été effectuée à la longueur d'onde de $\lambda = 460\ m\mu$; on a mesuré la variation de la densité optique avec le temps, on a construit le graphique d'étalonnage et on a calculé les valeurs de la constante de vitesse pour différentes concentrations de catalyseurs.

La méthode permet de déterminer le cobalt dans l'intervalle 8.10^{-11} g/ml — $6{,}4.10^{-10}$ g/ml.

La détermination des éléments en très petites quantités préoccupe à l'heure actuelle de nombreux chimistes.

Dans le présent ouvrage on a déterminé des traces en utilisant l'effet catalytique que cet élément présente dans la réaction d'oxydation du 9-phényl-2,3,7, trioxyfluorone avec de l'eau oxygénée, en milieu alcalin.

Dans la littérature de spécialité on connaît d'autres méthodes cinétiques pour la détermination du cobalt, dues à Parhomenco, Prik et Iatzimirski [1], Bognar [2], Peshcova, Dolmanova et Tchemenova [3], Lazlovski [4], basées sur l'oxydation par l'eau oxygénée en milieu alcalin, des réactifs organiques possédant deux groupes hydrophiles en position *ortho*.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Réactifs

La solution de cobalt a été préparée par la dissolution du cobalt métallique spectralement pur en H_2SO_4, après quoi par dilutions successives, on est arrivé à la concentration de 4.10^{-9} g/ml dans la solution de travail.

---

[1] N. B. Parhomenco, G. A. Prik et K. B. Iatzimirski, *Zhur. analit. Khim.*, **16**, 599 (1961).

[2] J. Bognar, *Magyar Kém. Folyóirat*, **59**, 24 (1953).

[3] V. M. Peshcova, J. F. Dolmanova et N. M. Tchemenova, *Zhur. analit. Khim.*, **18**, 1228 (1963).

[4] J. Lazlovski, *Magyar Kém. Folyóirat*, **71**, 99 (1965).

La solution de 9-phényl-2-3-7, trioxyfluorone (0,015%) a été obtenue par la dissolution du réactif dans de l'alcool éthylique.

La solution tampon a été préparée par la dissolution de 5 g d'acide borique Sorensen en 1 000 ml de solution NaOH 0,25 M. La solution de H_2O_2 0,3% a été vérifiée chaque heure par titrage avec du $KMnO_4$ en milieu acide. Pour la préparation de toutes les solutions on a utilisé de l'eau tridistillée.

Appareillage

La densité optique de la solution a été lue à un spectromètre VSU-1; le pH de la solution a été déterminé avec un pH-mètre MV 11 Clarmann et Grahrert.

La longueur d'onde à laquelle la méthode a été instituée ($\lambda = 460$ mμ) a été déterminée avec un appareil Beckman modèle D.B.

Mode de travail

On travaille dans des balons jaugés de 25 ml dans lesquels on introduit dans l'ordre suivant : 3 ml de solution tampon, 1 ml solution de réactif, 2 ml d'eau oxygénée et des quantités variables de solution de cobalt d'une concentration de 4.10^{-9} g/ml.

On amène au point avec de l'eau tridistillée.

On démarre le chronomètre et on agite plusieurs fois le ballon, après quoi on passe son contenu dans une des cuves. Dans l'autre on met de l'eau distillée.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

On sait que la vitesse de réaction est donnée par la relation : $\frac{dx}{dt} = K(a-x)\,bc$, dans laquelle :

K = la constante de vitesse ;
a = la concentration initiale du réactif ;
$a-x$ = la concentration courante du réactif ;
b = la concentration de l'eau oxygénée ;
c = la concentration du catalyseur.

En intégrant cette équation nous obtenons :

$$\ln \frac{a}{a-x} = Kbct$$

Sous cette forme, l'équation ne donne pas la réaction non catalytique, qui accompagne la réaction catalytique, de sorte qu'il est nécessaire de compléter cette équation dans ce sens :

$$\ln \frac{a}{a-x} = K_0bt + Kbct$$

En remplaçant les concentrations initiales courantes du réactif par les densités optiques lues au spectrophotomètre nous obtenons :

$$\ln D = \ln D_0 - (K_0b + Kbc)\,t$$

où :

D = la densité optique courante du réactif ;
D_0 = la densité optique initiale du réactif ;
K_0 = la constante de vitesse de la réaction non catalytique ;
K = la constante de vitesse de la réaction catalytique
b, c, t ayant la signification susmentionnée.

On présente ci-dessous le tableau 1 avec les valeurs des extinctions à des temps variés.

Tableau 1

Variation de l'extinction des solutions qui contiennent des quantités variables de catalyseur

La réaction non catalytique	mn	2	3	4	5	6	7	8
	D	0,90	0,87	0,84	0,80	0,77	0,74	0,71
	mn	9	10	11	12	13	14	15
	D	0,68	0,66	0,63	0,60	0,58	0,55	0,52^5
Cobalt 8.10^{-11} g/ml	mn	2	3	4	5	6	7	8
	D	0,80	0,77	0,73	0,70	0,66	0,63	0,61
	mn	9	10	11	12	13	14	15
	D	0,58	0,55	0,53	0,50	0,47	0,45	0,42
Cobalt 1,6.10^{-11} g/ml	mn	2	3	4	5	6	7	8
	D	0,75	0,71	0,68	0,64	0,61	0,57	0,54
	mn	9	10	11	12	13	14	15
	D	0,51	0,49	0,46	0,43	0,41	0,39	0,37
Cobalt 3,2.10^{-11} g/ml	mn	2	3	4	5	6	7	8
	D	0,68	0,64	0,59	0,55	0,52	0,48	0,46
	mn	9	10	11	12	13	14	15
	D	0,42	0,39	0,37	0,34	0,32	0,29^5	0,27^5
Cobalt 6,4.10^{-11} g/ml	mn	2	3	4	5	6	7	8
	D	0,57	0,53	0,48	0,44	0,41	0,37	0,34
	mn	9	10	11	12			
	D	0,32	0,29	0,26^5	0,24			

En représentant graphiquement ln $D = f(t)$ nous obtenons des lignes droites, ce qui démontre que nous nous trouvons dans le cas d'une réaction pseudo-monomoléculaire. Cela est dû au fait que, grâce aux conditions choisies par nous : le maintien d'une température constante, le mélange des solutions de manière qu'entre les concentrations de H_2O_2 et R négatif il existe un rapport 180 :1, c'est-à-dire que pratiquement la concentration H_2O_2 ne varie pas, et le cobalt ayant un effet catalytique se retrouve à la fin en même quantité, nous nous sommes placés dans la situation d'une réaction pseudo-monomoléculaire et les données expérimentales confirment ces faits.

On a mesuré ensuite les angles que chacune de ces lignes fait avec une droite parallèle à l'ordonnée et nous avons représenté la valeur des tangentes de ces angles en fonction de la concentration du cobalt, va- que, entre tg et la concentration du cobalt, existe la relation suivante :

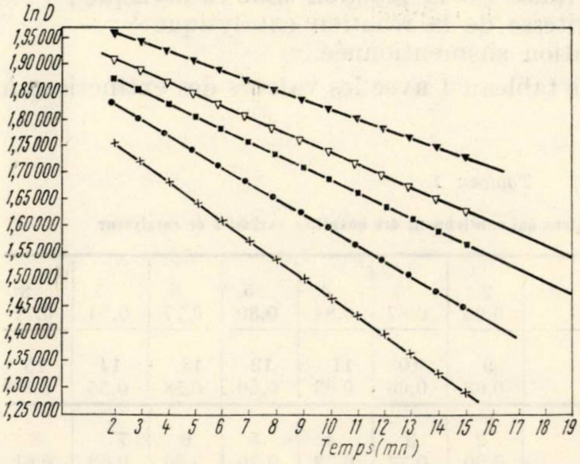


Fig. 1. — Variation du ln D, en fonction du temps.

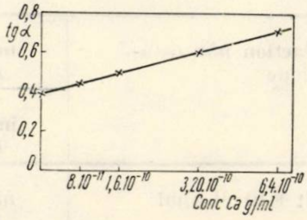


Fig. 2. — Représentation des valeurs des tangentes, en fonction de la concentration du catalyseur.

$$-\operatorname{tg}\alpha = K\,b\,c + a$$

où :

a = représente la valeur de la tangente dans le cas de la réaction non catalytique.

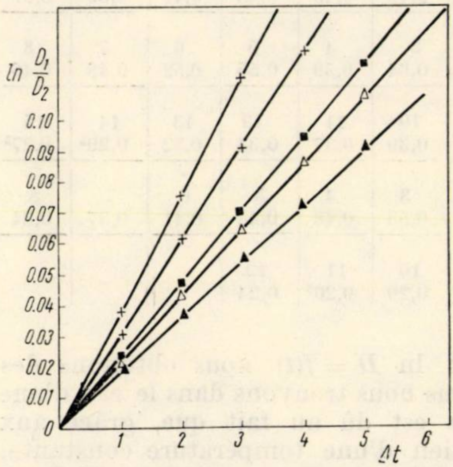


Fig. 3. — Représentation des valeurs $\ln \frac{D_1}{D_2}$, en fonction de la différence de temps (Δt).

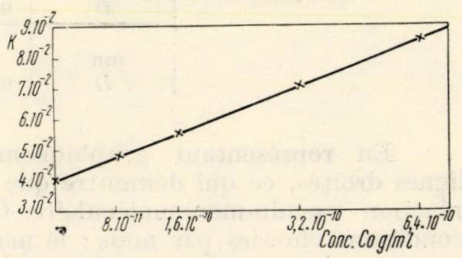


Fig. 4. — Représentation de la constante de vitesse de la réaction K en fonction de la concentration du catalyseur.

On a calculé ensuite la valeur de la constante de vitesse de réaction K, par voie analytique, d'après la relation :

$$K = \frac{2{,}303}{t_2 - t_1} \ln \frac{D_1}{D_2}$$

et par voie graphique par représentation des valeurs : $\ln \frac{D_1}{D_2} = f(\Delta t)$, en obtenant un graphique donné dans la figure 3, qui permet le calcul de la constante K en tout moment, dont les valeurs sont données au tableau 2.

Tableau 2

Les valeurs des constantes de vitesse pour différentes concentrations de catalyseur

La concentration du Co g/ml	0	8.10^{-11}	1,6.10^{-10}	3,2.10^{-10}	6,4.10^{-10}
Kmn^{-1}	4,078.10^{-2}	4,956.10^{-2}	5,435.10^{-2}	6,955.10^{-2}	8,673.10^{-2}

On observe qu'il existe une dépendance linéaire entre la constante de vitesse et la concentration du cobalt, et, le graphique, dans ces coordonnées, peut servir selon notre opinion comme graphique d'étalonnage dans le cas d'un échantillon inconnu.

Le caractère catalytique du cobalt a été aussi mis en évidence par l'addition dans le milieu de réaction d'échantillons aliquotes du mélange dans lequel la réaction a eu lieu, en obtenant ainsi un effet catalytique proportionnel avec la quantité de cobalt de ces mélanges.

Tableau 3

Reproductibilité et erreur de la méthode

n^{os} des détermin.	ml sol. cobalt (g/ml)	Quantité de cobalt prélevée en analyse g/ml	Quantité de cobalt trouvée dans l'analyse g/ml	Différence g/ml	Erreur %
1	0,5	8.10^{-11}	7,8.10^{-11}	0,2	2,5
2	0,5	„	7,6.10^{-11}	0,4	5
3	0,5	„	8,1.10^{-11}	0,1	1,2
4	0,5	„	7,3.10^{-11}	0,7	8,7
5	0,5	„	8,0.10^{-11}	0	0
1	1	1,6.10^{-10}	1,5.10^{-10}	0,1	6
2	1	„	1,2.10^{-10}	0,4	25
3	1	„	1,7.10^{-10}	0,1	6
4	1	„	1,6.10^{-10}	0	0
5	1	„	1,6.10^{-10}	0	0
1	2	3,2.10^{-10}	3,2.10^{-10}	0	0
2	2	„	3,5.10^{-10}	0,3	9,3
3	2	„	3,0.10^{-10}	0,2	4,7
4	2	„	3,6.10^{-10}	0,4	12,5
5	2	„	3,1.10^{-10}	0,1	2,4
1	2	6,4.10^{-10}	6,8.10^{-10}	0,4	6,2
2	2	„	6,0.10^{-10}	0,4	6,2
3	2	„	6,3.10^{-10}	0,1	1,4
4	2	„	6,4.10^{-10}	0	0
5	2	„	6,3.10^{-10}	0,1	1,4

On montre dans le tableau 3 la reproductibilité et la précision des déterminations.

On a continué par étudier l'interférence d'autres ions et on est arrivé à la conclusion que l'on n'est pas gêné par les suivants :

NO_3^-, CO_3^{2-}, I^-, CH_3-COO^-, SO_4^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, SCN^-

$[Fe(CN)_6]^{3-}$, NH_4^+, K^+, Li^+, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+},

Be^{2+}, Mg^{2+}, Zr^{4+}, Sb^{5+}, Mo^{6+} Hg^{2+}, Ti^{4+}, Th^{4+}, In^{3+}

Nous concluons que par la réaction d'oxydation du 9 phényl-2,3,7, trioxyfluorone avec de l'eau en milieu alcalin on peut déterminer le cobalt, grâce à son effet catalytique, dans l'intervalle de concentration 8.10^{-11} g/ml – $6.4.10^{-10}$ g/ml avec une erreur moyenne de 4,9 %.

Revue Roumaine de Chimie, 12. 969 – 974 (1967)

THE SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE REACTION BETWEEN Tl(III) AND METHYL VIOLET

GR. POPA, RI ZIN SU and C. PĂTROESCU

Laboratory of Analytical Chemistry,
University of Bucharest,
Spl. Independenței 89

Received January 23, 1967

The purpose of this paper is to show the study of the spectrophotometric reaction between Tl(III) and methyl violet, with the aim of establishing a new method of analysis. The method is based on the formation of methyl violet bromine-thalliate compound in an acid medium and its extraction in toluene. The maximum absorption is at 595 mμ, and Lambert-Beer law checks up to 2 μg Tl/ml extracted. The combining ratio Tl/R = 1/1 and the instability constant $K = 3.6 \times 10^{-6}$. The method proposed permits the determination of the Tl(III) ion in the presence of foreign elements.

I. THE SETTING-UP OF WORKING CONDITIONS

There are various methods available in chemistry literature for the colorimetric determination of Tl(III) ion. The best results are obtained with the methyl violet [1–3] dyestuff. The oxidation of the Tl (I) ion to Tl(III) is obtained with Br_2,H_2O_2, $NaNO_2$, etc., and for the stabilization of the halogenated complex substances formed, various organic solvents are used, for example : ethyl ether, benzene, toluene, etc.

1) *The oxidizing agent and extraction solvent.* Former investigations [4–5] have shown the conditions in which the complex anion $TlBr_4^-$ is formed resulting from the reaction between Tl(III) and KBr. For the oxidation of Tl(I) to Tl(III), $KMnO_4$ has been used.

The purpose of this paper is to show the most favourable conditions, under which the reaction between Tl(III) and methyl violet takes place, with the aim of setting-up a new method of analysis.

---

[1] N. T. Voskresenskaia, *Zhur. analit. Khim.*, **2**, 585 (1956).

[2] T. T. Schemeleva, *Trudy Komissii po Anal. Khim.*, **8**, 135 (1958).

[3] L. Ginzberg, *Zavodskaya Lab.*, **21**, 1289 (1955).

[4] Ri Gyn and Ri Zin Su, *J. Anal. Chem. Korea. I*,**1**, 42 (1962).

[5] Ri Zin Su, *J. Anal. Chem. Korea. II*, **4**, 205 (1963).

Maintaining the other reaction agents constant, and varying the amount of $KMnO_4$, we have observed that an excess amount of the oxidizing agent does not influence the colour reaction proper (see table 1).

Table 1

Influence of KM_nO_4 concentration on the reaction

Tl added µg	H_2SO_4 N	$KMnO_4$ 0.05N ml	Methyl violet 0.2% ml	KBr 0.1% ml	$E^{1cm}_{595\ m\mu}$
40	0.1	0.3	1.5	2	0.720
40	0.1	0.5	1.5	2	0.705
40	0.1	0.7	1.5	2	0.710
40	0.1	0.9	1.5	2	0.715

The extracting solvent. In the above reaction, toluene has been used for reaction. Good results can also be obtained by using ethyl ether, or benzene, however due to their great volatility, we do not recommend them. It has been observed that through toluene extraction the complex formed is very stable in time (table 2).

Table 2

Stability of reaction product in time

Time in minutes	5	10	15	20	30	60	300	600	900	1 080	1 200
Extinction for 20 µg Tl	0.431	0.415	0.401	0.400	0.395	0.402	0.397	0.403	0.392	0.372	0.370
Extinction for 40 µg Tl	0.763	0.747	0.710	0.710	0.705	0.705	0.710	0.715	0.707	0.675	0.660

This table shows that the stability of the complex extracted in toluene is approx. 15 hours. It is to be noticed that the readings of extinction must be made 15 minutes after the ending of agitation, that is, after equilibrium has set in between the two phases.

2) *Average acidity and length of agitation.* In general, the stability of the complex and its extraction in its organic phase depends upon the acidity of the solution. The reaction being used as a method of analysis, the establishing of the most suitable interval of acidity is one of the requirements. In the diagram of figure 1, the variation of extinction depending on acidity is shown.

From the curve drawn in figure 1, one can see that the most suitable acidity is comprised between 0.04—0.3 N.

Stirring-up time. Generally, in order to obtain a total reaction it is necessary to bear in mind the stirring up time. If the stirring is insufficient the compound does not pass entirely into the organic phase, and results, from one experiment to the other, do not match with one another. In figure 2, the stirring up time for a most adequate reaction is 2 minutes, when the operation takes place in separation funnels of 100 ml.

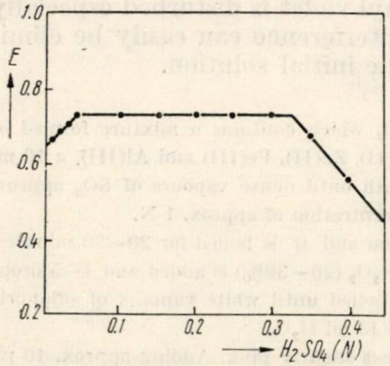


Fig. 1. – Extinction variation in accordance with solution acidity.

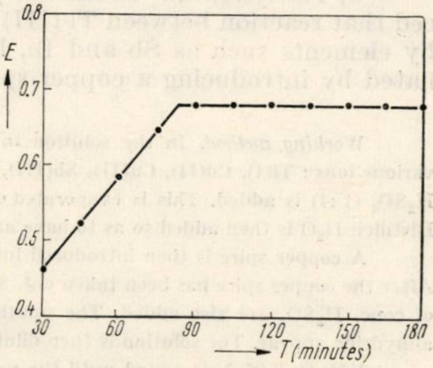


Fig. 2. – Extinction variation in accordance with stirring up time.

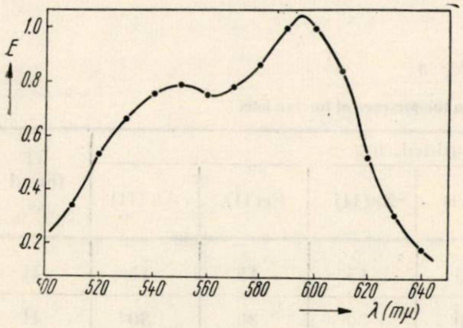


Fig. 3. – Extinction variation in accordance with wavelength.

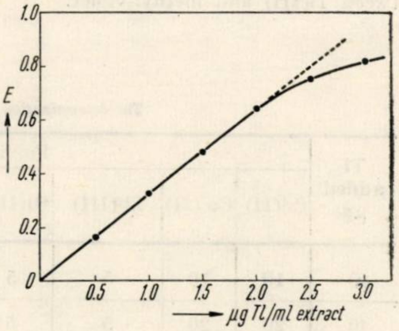


Fig. 4. – Calibration diagram.

3) *The wave-length for the maximum most suitable density.* With the aid of a Spectrophotometer VSU-1, Zeiss, Jena, the variation curve of extinction has been drawn, with respect to the wavelength (λ) the following conclusion being reached namely, that for the complex formed between Tl (III) and methyl violet, there exists two maxima of absorption situated at λ = 550 and λ = 595 mμ.

In figure 3 it is to be noticed that the complex's absorption of light is more pronounced at λ = 595 mμ. The optical density readings have been made at this wave-length.

4) *The calibration curve.* Bearing in mind the reaction conditions shown above, the calibration curve has been drawn as shown in figure 4.

In figure 4 one can see that Lambert-Beer's Law checks up to 2μg Tl/ml extracted.

5) *Interferences.* From the published literature it is also to be noticed that reaction between Tl (III) and methyl violet is disturbed especially by elements such as Sb and Bi, but this interference can easily be eliminated by introducing a copper spire into the initial solution.

Working method. In the solution to be analyzed, which contains a mixture formed of various ions : Tl(I), Cd(II), Cu(II), Sb(III), Bi(III), Pb(II), Zn(II), Fe(III) and Al(III), a 10 ml H_2SO_4 (1 :4) is added. This is evaporated on a sand bath until dense vapours of SO_3 appear. Distilled H_2O is then added so as to have an H_2SO_4 concentration of approx. 1 N.

A copper spire is then introduced into the solution and it is boiled for 20—30 minutes. After the copper spire has been taken out, 8—10 ml of H_2O_2 (20—30%) is added and 4—5 drops of conc. H_2SO_4 are also added. The solution is again boiled until white vapours of sulphuric anhydride appear. The solution is then diluted with 10—15 ml H_2O.

$KMnO_4$ 0.05 N is added until the solution becomes slightly pink. Adding approx. 10 ml H_2O the acidity is adjusted to 0.1—0.15 N.

The solution is then passed through a separation fumnel; 1—2 ml KBr 0.1%, 1.5 ml methyl violet 0.2% and 20 ml toluene are added and the whole strongly stirred for 2 minutes. After 15 minutes, when the phases have separated, the extinction of the organic phase is then read with the Spectrophotometer VSU—1 Zeiss Jena.

In table 3 is shown the way in which a series of foreign ions interfere in the reaction between Tl(III) and methyl-violet.

Table 3

The determination of Tl(III) in the presence of foreign ions

Tl added μg	Foreign ions added, mg								Tl found μg
	Cd(II)	Cu (II)	Sb(III)	Bi(III)	Pb(II)	Zn(II)	Fe(II)	Al(III)	
40	10	10	5	5	15	15	15	15	41
40	20	20	5	5	30	30	30	30	41
20	20	20	5	5	30	30	30	30	21

Table 3 shows that through the reduction on the copper spire the interference of Sb and Bi is eliminated.

II. THE COMBINING RATIO AND INSTABILITY CONSTANT

In order to establish the combining ratio, a series of equimolar solutions were used, and for the determination of the instability constant a series of nonequimolar solutions were used.[6]

---

[6] P. JOB, *Ann. Chim.* (*France*), **10**, 111 (1928).

1) *The combining ratio.* Observing the reaction conditions for the determination of the combining ratio, three pair of isomolar solutions have been used and the curves of figure 5 have also been drawn.

From figure 5 we can notice that the combining ratio $TlBr_4^-$: methyl violet = 1 : 1.

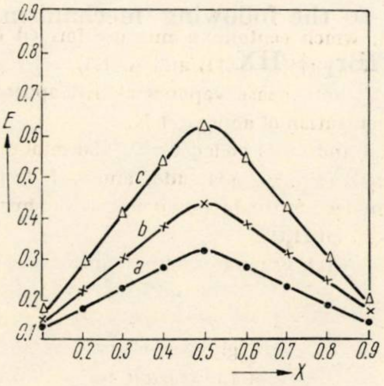


Fig. 5. — Diagram for the determination of the combining ratio.
a – 4×10^{-5} M, b – 6×10^{-5} M,
c – 8×10^{-5} M

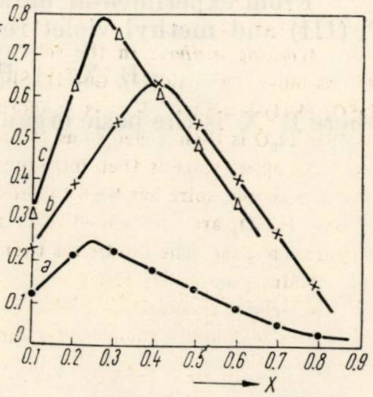


Fig. 6. — Diagram for the determination of the instability constant.
a) 2×10^{-5} M. Tl (III)
1.2×10^{-4} M. Methyl Violet
b) 4×10^{-5} M. Tl (III)
7×10^{-5} M. Methyl Violet
c) 6×10^{-5} M. Tl (III)
1.2×10^{-4} M. Methyl Violet

2) *The instability constant.* Bearing in mind the most favourable conditions for the proceeding of the reaction, three pairs of nonisomolar solutions have been used. Experimental data have been used in drawing the curves from figure 6.

From the apex of the three curves in figure 6, corresponding values for x have been found, which lead to the results for the instability constant K, shown in table 4.

Table 4

Determination of instability constant K

N°	Molar concentration		$p = \frac{G'}{G}$	X_{Max}	K
	Tl(III)	Methyl Violet			
1	2×10^{-5}	1.2×10^{-4}	6.0	0.24	3.5×10^{-6}
2	4×10^{-5}	7×10^{-5}	1.75	0.40	2.6×10^{-6}
3	6×10^{-5}	1.2×10^{-4}	2.0	0.27	4.7×10^{-6}
			Mean value		3.6×10^{-6}

III. CONCLUSIONS

The reaction between Tl (III) and methyl violet is sensitive, specific and easy to carry out; therefore it is proposed to be used as a spectrophotometric method of dosing thallium in various materials.

The combining ratio in the studied reaction is 1 : 1 and the instability constant of the formed complex is $K = 3.6 \times 10^{-6}$.

From experimental data, we have come to the conclusion that Tl (III) and methyl violet react according to the following mechanism:

$$B^{+}X^{-} + HTlBr_4 = B^{+}TlBr_4 + HX$$

where $B^{+}X^{-}$ is the basic organic dyestuff.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 975 – 983 (1967)

COMBINAISONS COMPLEXES AVEC DES HYDROXYACIDES. VI

LES COMPLEXES DU Ga^{3+} ET In^{3+} AVEC L'ACIDE GLUCONIQUE

CONST. GH. MACAROVICI, EUGENIA PERȚE et EMILIA MOȚIU

Institut de Chimie de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Filiale de Cluj,
str. Donath, 59–65

Reçu le 24 février 1967

On a étudié la formation des complexes entre Ga^{3+} et In^{3+} et l'acide gluconique par la méthode d'extraction en milieu alcalin ($pH > 10$), en déterminant le coefficient de distribution et le pourcentage d'extraction de ces ions entre la solution aqueuse (complexes avec l'acide gluconique) et chloroforme (les oxyquinolinates respectifs) au $pH = 10-11$. On a poursuivi l'influence du pH sur la distribution des éléments mentionnés entre les deux phases et on a calculé les constantes d'équilibre des complexes formés. On a isolé et analysé les complexes respectifs. Tant en solution aqueuse qu'à l'état solide, le rapport de combinaison entre les deux ions métalliques étudiés et l'acide gluconique est $1Me^{3+}$: 1 acide gluconique. Le complexe [Ga-gluconique] est plus stable que [In-gluconique].

Les acides gluconique et saccharique, capables de donner des chélates avec différents ions métalliques (bi-, tri- et tétravalents) sont de plus en plus étudiés ces derniers temps. Ainsi, Sawyer [1] a publié une monographie complète comprenant les travaux réalisés avec l'acide gluconique jusqu'à la fin de l'année 1963. Il ressort de cette monographie et de la bibliographie à la page qui l'accompagne que Traube et Kuhhei, [2] Proskurjakov et Titherington, [3] Pecsoc et Sandera, [4] Fialkov et Perychkina [5] et d'autres ont étudié l'interaction de l'acide gluconique avec les ions trivalents Fe^{3+}, Cr^{3+} et Al^{3+} en solutions aqueuses, dans différentes conditions et par différentes méthodes physico-chimiques et de préparation.

---

[1] D. T. Sawyer, *Chem. Rev.*, **64**, 633 (1964).
[2] W. Traube et F. Kuhhei, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **66**, 1545 (1933) ; **69**, 2655 (1936).
[3] A. Proskurjakov et R. J. Titherington, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 996 (1934).
[4] R. L. Pecsoc et J. Sandera, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1489 (1955).
[5] Ia. A. Fialkov et N. G. Perychkina, *Zhur. neorg. khim.*, **2**, 749 (1957) ; **3**, 1578 (1958).

Poursuivant nos recherches sur les complexes avec de l'acide gluconique et saccharique,[6,7] la présente note fait le point des résultats obtenus à l'étude de l'interaction entre les ions Ga^{3+} et In^{3+} et l'acide gluconique.

Afin d'établir la composition et la stabilité des complexes de gallium et d'indium avec l'acide gluconique, nous avons utilisé la méthode de la solubilité et de l'extraction, en milieu alcalin.

Méthode de travail.[8] À la solution de KOH est additionné l'acide gluconique (HGH_4), on agite bien et l'on ajoute une solution 5.10^{-3} M d'oxyquinolinate de Ga^{3+} ou In^{3+} dans de l'HCl 0,25 M. Le volume total est amené, dans toutes les épreuves, à 50 ml. La concentration totale en gallium ou indium a été, dans chaque épreuve, de 10^{-3} moles/l et la concentration finale du KOH de 0,05 M (pH $\geqslant$ 10). On a varié la concentration de l'acide gluconique de 0,8 à 0,01 M.

Afin de maintenir la force ionique approximativement constante, dans la série des solutions de concentration plus petite de HGH_4 (0,1 – 0,01 M), on a introduit dans chaque épreuve une solution de 0,8 M de Na_2SO_4.

On agite bien les solutions alcalines, se trouvant dans un entonnoir de séparation, puis on ajoute un volume égal (50 ml) de chloroforme et l'on continue à agiter jusqu'à l'approche de l'état d'équilibre (~2 minutes). On laisse en repos pendant quelques minutes, et après la séparation des deux phases liquides, on filtre la couche chloroformique qui contient l'oxyquinolinate respectif sur un papier de filtre sec. La concentration du complexe oxynique [$MeOx_3$], extrait dans la couche chloroformique, est déterminée par voie spectrophotométrique (spectrophotomètre Zeiss VSU) à λ = 393 nm pour Ga et à λ = 400 nm pour In, et par la différence on déduit la concentration du complexe [MeGH] de la couche aqueuse. Les données expérimentales sont reportées aux tableaux 1 et 2.

Tableau 1

[HG] mole/l	$[In].10^{-4}$ $CHCl_3$	$[In].10^{-4}$ H_2O	D	$\frac{1}{D}$	% E	$-\lg B$	$-\lg$ [HG]
0,8	3,310	6,690	0,4948	2,0230	33,10	9,22	0,09
0,7	3,606	6,394	0,5640	1,7730	36,10	9,33	0,15
0,6	3,850	6,150	0,6261	1,5970	38,50	9,43	0,22
0,5	4,181	5,819	0,7185	1,3916	41,80	9,56	0,30
0,4	4,495	5,505	0,8164	1,2248	44,96	9,69	0,40
0,3	4,878	5,122	0,9524	1,0499	48,76	9,85	0,52
0,2	5,401	4,599	1,1740	0,8518	54,02	10,08	0,70
0,1	6,106	3,894	1,5680	0,6377	61,06	10,42	1,00
0,08	6,359	3,641	1,7470	0,5726	63,58	10,56	1,10
0,04	6,707	3,293	2,0370	0,4910	67,07	10,76	1,30
0,03	6,794	3,206	2,1190	0,4719	67,96	10,81	1,52
0,02	7,056	2,944	2,3970	0,4173	70,55	10,97	1,70
0,01	7,404	2,596	2,8520	0,3506	74,04	11,21	2,00

Pour le dosage photocolorimétrique du gallium, on a tracé la courbe étalon d'après les indications données par F. R. Sandell[9] et pour celui de l'indium d'après Busev.[10]

---

[6] C. GH. MACAROVICI, H. ROTH et L. CZEGLÉDI, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **12**, 229, 245 (1961) ; **14**, 69 (1963).

[7] C. GH. MACAROVICI et L. CZEGLÉDI, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 397 (1964).

[8] I. V. PIATNITSKI, *Ukrain. khim. Zhur.*, **23**, 593 (1957).

[9] E. B. SANDELL, « Colorimetric Determination of Traces of Metals », Interscience Publishers, New York, 1959, p. 480.

[10] A. I. BUSEV, « Analiticheskaïa khimiia indiia », Izd. Akad. Nauk S.S.S.R., Moscou, 1958, p. 136 et 122.

Tableau 2

[HG] mole/l	$[Ga].10^{-4}$ $CHCl_3$	$[Ga].10^{-4}$ H_2O	D	$\frac{1}{D}$	% E	$-\lg B$	$-\lg [HG]$
0,8	2,689	7,311	0,3678	2,7190	26,89	8,98	0,09
0,4	3,720	6,280	0,5923	1,6890	37,20	9,38	0,40
0,3	4,100	5,900	0,6949	1,4390	41,00	9,53	0,52
0,1	5,100	4,900	1,040	0,9620	50,98	9,95	1,00
0,09	5,163	4,837	1,068	0,9363	51,62	9,98	1,05
0,05	5,594	4,406	1,270	0,7874	55,93	10,17	1,30
0,03	5,807	4,193	1,385	0,7220	58,07	10,27	1,52
0,01	6,045	3,955	1,528	0,6544	60,44	10,39	2,00
0,008	6,885	3,115	2,210	0,4525	68,85	10,86	2,09

Les synthèses des oxyquinolinates de gallium et d'indium ont été réalisées d'après les données connues dans la littérature.[10, 11]

On a utilisé $GaCl_3$ puriss (Fluka A. G.) et on a préparé $InCl_3$, ou bien $In(NO_3)_3$ à partir d'indium métallique (Johnson Mattey, London). L'acide gluconique a été obtenu du gluconate de calcium par solubilisation, en établissant le titre.

En suivant un raisonnement connu,[8] l'équilibre entre l'oxyquinolinate de Me^{3+}, dissous dans du chloroforme et la phase aqueuse au $pH \geqslant 10$, est caractérisé par la relation :

$$\underset{\text{dans du chloroforme}}{MeOx_3} \rightleftarrows \underset{\text{dans l'eau,}}{Me^{3+} + 3Ox^-} \tag{1}$$

d'où l'on peut déduire la constante de distribution :

$$K_D = \frac{[Me^{3+}]\,[Ox^-]^3_{\text{eau}}}{[MeOx_3]_{\text{chlorof}}} \tag{2}$$

La réaction qui a lieu dans la phase aqueuse entre Me^{3+} (Ga^{3+} ou In^{3+}) et les ions de l'acide gluconique (GH_4^-) peut être représentée schématiquement comme suit :

$$Me^{3+} + nGH_4^- \rightleftarrows Me(GH_4^-)_n^{3-n} \tag{3}$$

La constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K_E = \frac{[Me^{3+}]\,[GH_4^-]^n}{[Me(GH_4^-)_n^{3-n}]_{\text{eau}}} \tag{4}$$

Des équations (2) et (4) on obtient :

$$K_D = \frac{K_E[Me(GH_4^-)_n^{3-n}][Ox^-]^3}{[GH_4^-]^n\,[MeOx_3]_{\text{chlorof}}} \tag{5}$$

Au $pH \geqslant 10$, dans la phase aqueuse, l'oxyquinoline est complètement dissociée en ions. Dans ce cas, la concentration des ions d'oxy-

---

[11] W. Geilman et F. W. Wrigge, *Z. anorg. allg. Chem.*, **209**, 129 (1933).

quinoline en phase aqueuse est équivalente à la concentration des ions complexes de Me^{3+}, c'est-à-dire :

$$3[Me(GH_4)_n^{3-n}] = [Ox^-] \tag{6}$$

Si l'on introduit la valeur $[Ox^-]$ de la relation (6) dans l'équation (5), il résulte :

$$K_D = \frac{27\, K_E [Me(GH_4)_n^{3-n}]^4_{eau}}{[GH_4^-]^n\, [MeOx_3]_{chlorof}} \tag{7}$$

On peut écrire aussi cette équation de la façon suivante :

$$\frac{[Me(GH_4)_n^{3-n}]^4_{eau}}{[MeOx_3]_{chlorof}} = \frac{K_D [GH_4^-]^n}{27\, K_E} \tag{8}$$

Le terme gauche de l'équation (8), que nous notons par B représente la distribution Me^{3+} entre la phase aqueuse, dans laquelle il se trouve en complexe avec l'ion gluconique, et la phase non aqueuse, où il se trouve comme oxyquinolinate. Si l'on logarithme et différencie l'équation (8), on obtient :

$$\frac{\Delta \log \dfrac{[Me(GH_4)_n^{3-}]^4_{eau}}{[MeOx_3]_{chlorof}}}{\Delta \log [GH_4^-]} = n \tag{9}$$

Au pH constant, la concentration des anions d'acide gluconique dépend seulement de la concentration totale de cet acide, c'est-à-dire $[GH_4^-] = C_{HGH_4\ total}$. Alors la relation (9) devient

$$\frac{\Delta \log B}{\Delta \log C_{HGH_4\ total}} = n \tag{10}$$

La valeur numérique de n donne précisément le rapport de combinaison entre Me^{3+} et HGH_4, et on peut le calculer facilement des données expérimentales (tabl. 1 et 2). Autant pour le complexe de gallium que pour celui d'indium, il résulte que $n = 1$, c'est-à-dire un rapport de combinaison $1Me^{3+} : 1HGH_4$.

On obtient le même rapport (1 :1) de la tangente de l'angle d'inclinaison de la droite, construite dans les coordonnées $-\log B - \log\ HGH_{4\ total}$ (fig. 1).

Les coefficients de distribution, calculés des données expérimentales (tabl. 1 et 2) selon la relation :

$$D = \frac{C_{Me} \text{ en phase organique}}{C_{Me} \text{ en phase aqueuse}} \tag{11}$$

ont conduit à la même conclusion.

En traçant les droites dans les coordonnées $\frac{1}{D}/HGH_4$ (fig. 2) et de la tangente de l'angle d'inclinaison des droites, il résulte le même rapport de combinaison, $1\ Me^{3+}\ :\ 1\ HGH_4$.

Le mécanisme de formation des complexes de gallium et d'indium avec l'acide gluconique.

Si l'on mesure le pH de la phase aqueuse à la détermination de la concentration de l'ion métallique dans les deux phases, on peut en déduire le nombre d'atomes d'hydrogène des fonctions alcooliques de l'acide gluconique, qui participe à la réaction, et l'on peut donc en déduire le mécanisme de la réaction.

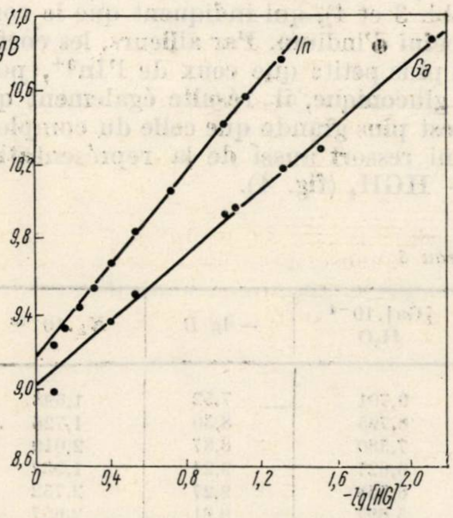


Fig. 1. — La variation de $-\log B$ en fonction de la concentration de l'acide gluconique.

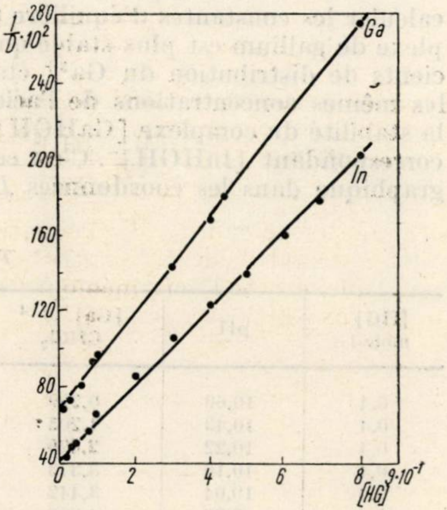


Fig. 2. — La dépendance de $1/D$ de la concentration de l'acide gluconique.

La représentation graphique de la variation de $-\log B$ en fonction des pH respectifs est linéaire.[12] De la tangente de l'angle d'inclinaison de la droite, il résulte que le nombre des atomes de H des fonctions alcooliques qui participe à la réaction est de trois environ (fig. 3).

Fondés sur les résultats obtenus, nous pouvons supposer que, dans la phase aqueuse, il s'établit entre les oxyquinolinates de Ga^{3+} et de In^{3+} et l'acide gluconique l'équilibre suivant :

$$MeOx_3 + HGH_4 \rightleftarrows [MeHGH^-] + 3H^+ + 3Ox^- \qquad (12)$$

dont la constante d'équilibre est :

$$K_E = \frac{[MeHGH^-]\,[H^+]^3\,[Ox^-]^3}{[MeOx_3]\,[HGH_4]} \qquad (13)$$

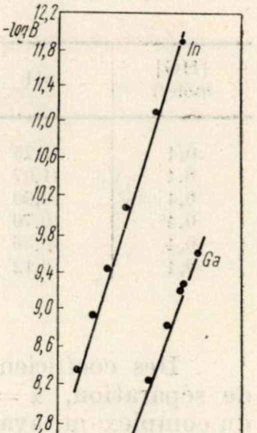


Fig. 3. — La variation de $-\log B$ en fonction du pH.

---

[12] I. V. PIATNITSKI et A. H. KLIBUS, *Ukrain. khim. Zhur.*, **30**, 151 (1964).

En introduisant dans (13) la valeur $[Ox^-]$, de la relation (6) il résulte que :

$$K_E = \frac{[MeHGH^-][H^+]^3[3(MeHGH^-)]^3}{[MeOx_3][HGH_4]} = \frac{27[MeHGH^-]^4_{eau}[H^+]^3}{[MeOx_3]_{chlorof}[HGH_4]} \qquad (14)$$

Des données expérimentales on peut, en utilisant la relation (14), calculer les constantes d'équilibre (tabl. 3 et 4), qui indiquent que le complexe de gallium est plus stable que celui d'indium. Par ailleurs, les coefficients de distribution du Ga^{3+} étant plus petits que ceux de l'In^{3+}, pour les mêmes concentrations de l'acide gluconique, il résulte également que la stabilité du complexe $[GaHGH]^-$ est plus grande que celle du complexe correspondant $[InHGH]^-$. C'est ce qui ressort aussi de la représentation graphique dans les coordonnées $D - HGH_4$ (fig. 4).

Tableau 3

[HG] mole/l	pH	$[Ga].10^{-4}$ $CHCl_3$	$[Ga].10^{-4}$ H_2O	$-\lg B$	$K_E.10^{-38}$
0,4	10,69	0,299	9,701	7,52	1,698
0,4	10,43	1,205	8,795	8,30	1,726
0,4	10,22	2,420	7,580	8,87	2,019
0,4	10,10	3,373	6,627	9,24	1,932
0,4	10,04	3,442	6,558	9,27	2,752
0,4	9,93	4,303	5,697	9,61	2,657

K_E moyenne $= 2,129.10^{-38}$

Tableau 4

[HG] mole/l	pH	$[In].10^{-4}$ $CHCl_3$	$[In].10^{-4}$ H_2O	$-\lg B$	$K_E.10^{-41}$
0,4	11,25	1,353	8,647	8,39	4,951
0,4	11,07	2,450	7,550	8,98	5,517
0,4	10,90	4,007	5,993	9,50	4,347
0,4	10,70	5,498	4,502	10,14	4,035
0,4	10,36	7,300	2,700	11,14	4,101
0,4	10,12	8,120	1,880	11,82	4,541

K_E moyenne $= 4,582.10^{-41}$

Des coefficients de distribution on peut calculer aussi les facteurs de séparation, $\alpha = D_{In}/D_{Ga}$, qui sont indépendants de la concentration du complexant, ayant des taux compris entre $\alpha = 1,3$ et $\alpha = 1,8$ (tabl. 5). Par conséquent, la capacité de l'acide gluconique de différencier les coefficients de distribution du Ga^{3+} et de l'In^{3+} n'est pas assez grande pour permettre de séparer les deux ions.

La séparation des complexes des solutions aqueuses peut se réaliser en ajoutant de l'alcool éthylique ou méthylique. Suivant les conditions de travail (concentration, rapport de mélange, pH), on peut obtenir différentes combinaisons complexes.

1. **$H[GaC_6H_8O_7]$** (P.M. = 262,85). On additionne à un mélange de volumes égaux de solutions 0,5 M d'acide gluconique et de $GaCl_3$ de l'alcool, sous agitation jusqu'à précipitation complète. Après filtrage, on lave à l'alcool et on fait sécher sous vide.

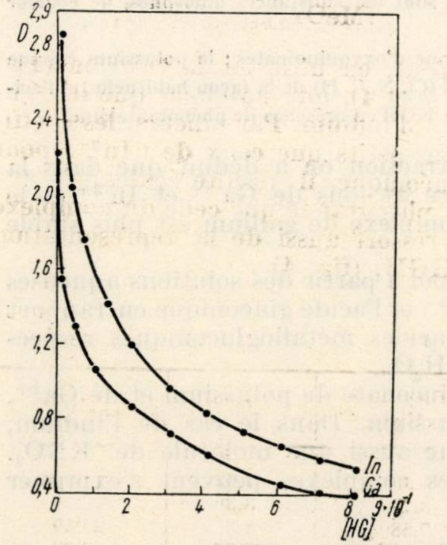


Fig. 4. — La variation des coefficients de distribution des Ga^{3+} et In^{3+} avec la concentration de l'acide gluconique.

Tableau 5

[HG] mole/l	$\alpha = \frac{D_{In}}{D_{Ga}}$
0,8	1,35
0,4	1,38
0,3	1,37
0,1	1,51
0,03	1,53
0,01	1,82

Analyses :

Calculé : Ga 26,53 ; C 27,42 ; H 3,45 ; H^+ 0,38%

Trouvé : Ga 26,56 ; C 27,36 ; H 3,40 ; H^+ 0,40%

2. **$K[GaC_6H_8O_7].H_2O$** (P.M. = 318,96). On procède pareillement, en mélangeant des volumes égaux de solutions 0,5 M de gluconate de potassium et de $GaCl_3$ en ajoutant de l'alcool et une solution de KOH, jusqu'au pH = 8 – 9.

Analyses :

Calculé : Ga 21,86 ; K 12,25 ; C 22,60 ; H 3,16 ; H_2O 5,65%

Trouvé : Ga 21,93 ; K 12,18 ; C 22,38 ; H 3,78 ; H_2O — %

3. **$K_2[(GaOH)_2(C_6H_{10}O_7)_3].KCl$** (P.M. = 908,44). On mélange des solutions molaires de gluconate de potassium et de $GaCl_3$, en rapport de 2 :1 ou de 3 :1, puis une solution de KOH, jusqu'au pH = 8 — 9. Après précipitation par l'alcool, la solution a le pH = 4.

Analyses :

Calculé : Ga 15,35 ; Cl 3,90 ; K 12,91 ; C 23,53 ; H 3,33%

Trouvé : Ga 15,38 ; Cl 3,94 ; K 12,74 ; C 23,24 ; H 4,36%

4. **$H[InC_6H_8O_7].3H_2O$** (P.M. = 362,0). On procède de la même façon que pour la substance correspondante de gallium, mais la précipitation par l'alcool n'a lieu qu'après addition de quelques gouttes de KOH, au pH = 3 — 4.

Analyses :

Calculé : In 31,72 ; C 19,19 ; H 4,18 ; H^+ 0,28 ; H_2O 14,93%

Trouvé : In 31,70 ; C 20,04 ; H 4,16 ; H^+ 0,26 ; H_2O — %

5. **$K[InC_6H_8O_7].KNO_3$** (P.M. = 447,15). On mélange les solutions de gluconate de potassium et de $In(NO_3)_3$, en rapport de 1 :1, on amène au pH = 11 et l'on additionne de l'alcool méthylique.

Analyses :

Calculé : In 25,68 ; K 17,49 ; C 16,12 ; H 1,80 ; N 3,13%

Trouvé : In 25,67 ; K 17,04 ; C 15,95 ; H 1,90 ; N 2,96%

6. **$K_2[In_2(OH)_2(C_6H_{10}O_7)_3].H_2O$** (P.M. = 942,3). On mélange des solutions molaires de gluconate de potassium et de $In(NO_3)_3$, en rapport de 2 :1 ou 3 :1, on amène au pH = 8 — 9 et on additionne de l'alcool. Après précipitation, le pH de la solution baisse à 4.

Analyses :

Calculé : In 24,37 ; K 8,30 ; C 22,95 ; H 3,64 ; H_2O 1,90%

Trouvé : In 24,35 ; K 8,98 ; C 22,99 ; H 3,76 ; H_2O – %

Toutes les six substances isolées et analysées sont des substances amorphes, de couleur blanche, facilement solubles dans l'eau.

Le gallium et l'indium ont été dosés sous forme d'oxyquinoinates ; le potassium comme tétraphénylborate de potassium ; les autres éléments (Cl, N, C, H) de la façon habituelle, et l'acidité (H^+) des combinaisons 1 et 4, par titrage par du KOH en présence de phénolphtaléine.

Conclusions. Par la méthode d'extraction on a déduit que dans la solution le rapport de combinaison entre les ions de Ga^{3+} et In^{3+} et le gluconate alcalin est de 1 :1, et que le complexe de gallium est plus stable que celui d'indium.

Par suite de la séparation par l'alcool à partir des solutions aqueuses des composants, Ga^{3+} respectivement In^{3+} et l'acide gluconique en rapport de 1 : 1 au pH $\cong 3-4$, se forment les acides métallogluconiques respectifs : $H[GaC_6H_8O_7]$ et $H[InC_6H_8O_7] \cdot 3H_2O$.

De la même manière, à partir du gluconate de potassium et de Ga^{3+}, il résulte du gallium-gluconate de potassium. Dans le cas de l'indium, à côté de l'indium-gluconate est retenue aussi une molécule de KNO_3.

Les réactions de formation de ces complexes peuvent s'exprimer par l'équation :

$$MeX_3 + C_6H_{12}O_7 = H[MeC_6H_8O_7] + 3HX$$

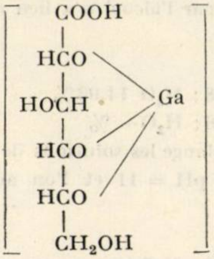
Dans toutes les combinaisons synthétisées, les hydrogènes correspondant aux 3HX proviennent des trois oxhydryles alcooliques substitués par l'ion métallique, tel qu'il ressort aussi de la représentation graphique dans les coordonnées $-\log B/\text{pH}$ (fig. 3).

Si l'on part du gluconate de potassium et des ions de Ga^{3+} et In^{3+}, en milieu alcalin, les réactions de formation sont :

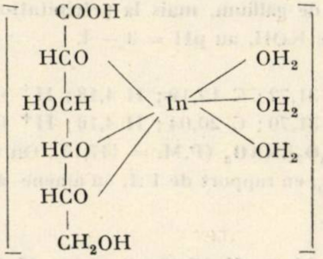
$$GaCl_3 + KC_6H_{11}O_7 + 3KOH = K[GaC_6H_8O_7].H_2O + 3KCl + 2H_2O$$

$$In(NO_3)_3 + KC_6H_{11}O_7 + 3KOH = K[InC_6H_8O_7].KNO_3 + 2KNO_3 + 3H_2O$$

Les formules de structure de ces substances peuvent être représentées de la façon suivante :



I



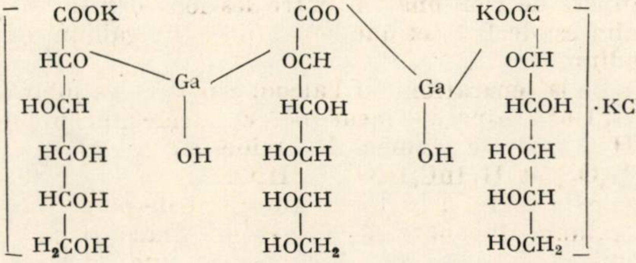
II

Dans le cas des sels, l'ion de H^+ du carboxyle est substitué par K^+. L'ion Me^{3+} peut probablement être lié aussi aux groupes oxhydryliques des carbones 2, 3, 4 au lieu de 2, 4, 5, comme il a été représenté ci-dessus.

Lorsque le mélange de gluconate de potassium et de $GaCl_3$ se fait au rapport de 2 :1 ou 3 :1, au pH > 8, par addition d'alcool, il se sépare un produit où, à deux atomes de Ga, se trouvent trois restes d'acide gluconique et un de chlore, ce qui conduit à la composition :

$$K_2[(GaOH)_2(C_6H_{10}O_7)_3].KCl$$

qui structurellement pourrait être représentée comme suit :

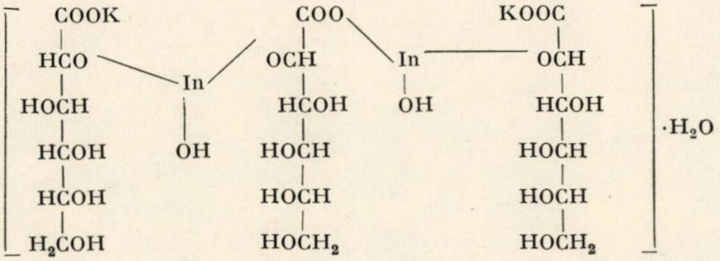


III

En travaillant dans les mêmes conditions avec de l'indium il résulte la combinaison :

$$K_2[In_2(OH)_2(C_6H_{10}O_7)_3]\cdot H_2O$$

qui structurellement pourrait être représentée de façon analogue :



IV

Les résultats que nous avons obtenus sont semblables en tout à ceux qu'indiquent Fialkov et Perychkina[5] pour les complexes entre l'acide gluconique et les ions Fe^{3+}, Cr^{3+} et Al^{3+}.

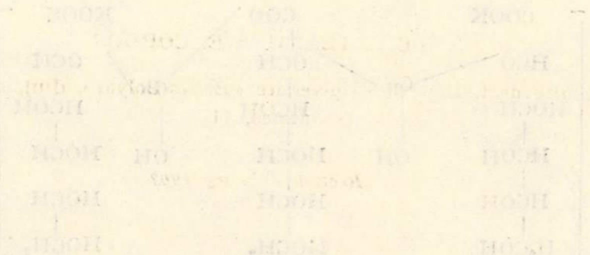
Dans une note à venir nous communiquerons les résultats obtenus à l'étude de l'interaction des ions Ga^{3+} et In^{3+} avec l'acide saccharique et de l'ion Tl^{3+} en interaction avec les deux acides.

ques des carbones 3, 3, 4 au lieu de 2, 4, 5, comme il a été représenté ci-dessus.

Lorsque le mélange de gluconate de potassium et de $GaCl_3$ se fait [illegible] d'alcool, il se sépare un produit où, à deux atomes de Ga, se trouvent trois restes d'acide gluconique et un de chlore, ce qui conduit à la composition :

$$K_2[Ga_2OH(C_6H_{10}O_7)_3]\cdot KCl$$

qui structuralement pourrait être représentée comme suit :

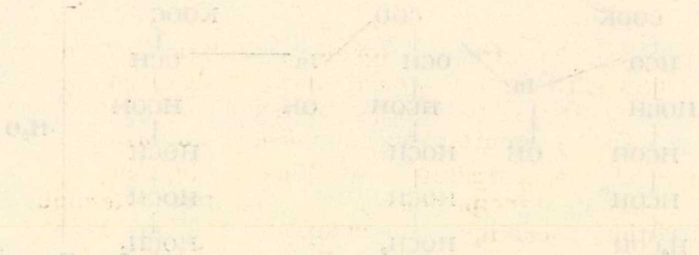


III

En travaillant dans les mêmes conditions avec de l'indium il résulte la combinaison :

$$K_2[In_2OH(C_6H_{10}O_7)_3]\cdot H_2O$$

qui structuralement pourrait être représentée de façon analogue :



IV

Les résultats que nous avons obtenus sont semblables en tout à ceux qu'indiquent Kalikov et Pervykhina[7] pour les complexes entre l'acide gluconique et les ions Fe^{3+}, Cr^{3+} et Al^{3+}.

Dans une note à venir nous communiquerons les résultats obtenus à l'étude de l'interaction des ions Ga^{3+} et In^{3+} avec l'acide saccharique et de l'ion Tl^{3+} en interaction avec les deux acides.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 985–988 (1967)

SUR UN NOUVEAU PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DU BIOXYDE DE SOUFRE EN PARTANT DU SULFATE DE CALCIUM. I

LE SYSTÈME $NaCl-CaSO_4$

C. LITEANU et E. CORDOȘ

Faculté de Chimie de l'Université « Babeș-Bolyai », Cluj, str. Arany János, 11

Reçu le 7 mars 1967

Dans ce travail on a étudié les conditions de préparation du bioxyde de soufre par la décomposition électrolytique du sulfate de calcium en masse fondue de chlorure de sodium aux températures de 740–800°, en obtenant des gaz sans poussière, avec une teneur de 45–50% en bioxyde de soufre, et un rendement de courant d'environ 85%. Sont discutées les réactions qui ont lieu à l'anode et à la cathode.

Les réserves de soufre sous forme de sulfate de calcium étant plus importantes que celles de soufre élémentaire et de sulfures, la préparation de bioxyde de soufre, respectivement d'acide sulfurique en partant du sulfate de calcium, présente évidemment une importance spéciale.

Les procédés de préparation du bioxyde de soufre en partant du gypse sont basés, en principe, sur la décomposition thermique de celui-ci. Cette dissociation thermique est complète à 1360–1375°,[1] mais elle peut avoir lieu aussi à des températures plus basses (d'environ 1100°), lorsqu'on utilise différents additionnels comme : des oxydes métalliques, de l'argile, du sable, de la bauxite. D'ailleurs, dans le cas des procédés industriels les additionnels mentionnés et le coke n'ont pas le rôle d'abaisser les températures de travail, mais surtout de faire résulter du clinker, en même temps que le bioxyde de soufre, pour rentabiliser le procédé. C'est aussi pour obtenir un ciment qu'on travaille à une température entre 1200° et 1350°. Les réactions qui ont lieu dans les fours rotatifs sont principalement :

$$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$$

$$3CaSO_4 + CaS = 4CaO + 4SO_2$$

---

[1] G. Marchal, *J. Chim. phys.*, 23, 38 (1926).

Les gaz qui se dégagent ont une concentration de 5,5 à 7,5% SO_2 et un grand contenu de poussière. Leur traitement ultérieur est identique à celui des gaz obtenus par le grillage des pyrites : chambres de dépoussiérage, filtres électriques, tours de lavage, etc. Mais c'est très difficile de diriger correctement, du point de vue technologique, ce processus, parce que les variations les plus faibles de la quantité de charbon ou d'air insoufflés mènent à la formation des masses semi-liquides qui adhèrent aux murs du four, en le bouchant. Pour obtenir un clinker de qualité on doit doser avec précision les composants et conduire le processus de manière que le produit fini soit exempt de sulfure de calcium. Ce procédé n'apporte aucune amélioration de la composition des gaz par rapport aux procédés basés sur le grillage des pyrites. Nous l'avons cité parce que c'est le seul procédé de préparation à l'échelle industrielle du bioxyde de soufre en partant du gypse (aussi ce procédé est-il appliqué seulement dans très peu d'unités).

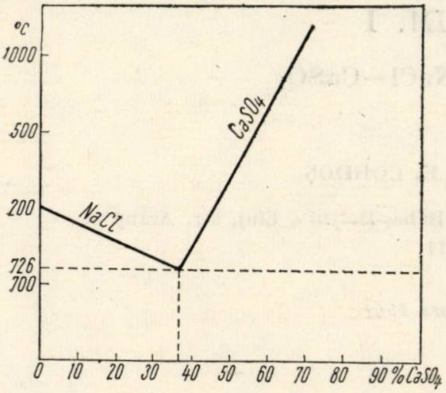


Fig. 1

Le procédé proposé par nous est basé sur un principe totalement différent, sur la décomposition électrolytique du sulfate de calcium en masses fondues. La masse fondue utilisée par nous est un eutectique de NaCl et $CaSO_4$. La grande solubilité du gypse dans le chlorure de sodium fondu est connue depuis longtemps mais le diagramme de fusion du système a été étudié seulement en 1948. [2] Les deux sels forment un eutectique simple, qui fond à 726° et qui contient 37% en poids (20% en moles) de sulfate de calcium (fig. 1).

Nous avons effectué plusieurs électrolyses avec cet eutectique fondu, dont les premières conclusions sont données ci-dessous.

La température de travail de 740 à 800° a été obtenue à l'aide d'un four électrique usuel muni d'un thermorégulateur, la température étant mesurée avec un thermocouple Pt-PtRh. Les électrodes utilisées ont été confectionnées en charbon graphiteux (l'anode) et en fer (la cathode). Afin de collecter les gaz dégagés à l'anode, on a introduit un tube en quartz ou porcelaine ; le bioxyde de soufre dégagé s'échappe par la partie supérieure du tube jusqu'à une pipette à gaz (fig. 2).

Le courant nécessaire pour l'électrolyse a été fourni par un redresseur du type PGT-12-100 à l'aide d'un montage potentiométrique. L'électrolyse commence à une différence de potentiel entre les deux électrodes d'environ 1 volt, qui augmente lentement jusqu'à 2,75 volts (fig. 3, courbe *a*) lorsque l'intensité du courant marque un brusque saut. Cette courbe I—V a été obtenue avec des électrodes d'une surface assez grande, qui n'ont pas été dépolarisées, dans une masse fondue non encore électrolysée. L'enregistrement de la même courbe dans la même masse fondue, après que l'électrolyse ait duré quelque temps, donnerait un autre résultat, la courbe changeant considérablement son allure (fig. 3, courbe *b*). Pour la température de 850°, on n'obtient plus des courbes du type «a», mais des courbes du type «c» (fig. 4), même si aucune électrolyse n'a été effectuée au préalable. Le rendement de courant de l'électrolyse atteint 85%. L'analyse des gaz obtenus nous indique une teneur en bioxyde de soufre de 45—50 % (en volumes), le reste étant du bioxyde de carbone provenu de l'attaque de l'anode par l'oxygène résulté de la réaction $SO_4^{2-} - 2e = SO_2 + O_2$. On doit remarquer que le pourcentage de bioxyde de soufre approche et même atteint la valeur théorique (50%). Dans les gaz on n'a pas décelé de SO_3, CO et des poussières (des aérosols).

---

[2] J. Bye et J. G. Kiehl, *Bull. Soc. chim. France*, **1948**, 847.

Un problème difficile est d'établir les conditions où commence la décomposition électrolytique du chlorure de sodium. Dans les conditions usuelles d'électrolise (sans microélectrodes vibrateurs ou rotatifs) la courbe I—V ne présente aucune inflexion, ce qui pourrait indiquer l'apparition du chlore gazeux. La seule possibilité qui nous reste est l'identification par l'analyse chimique, du chlore apparaissant dans le gaz anodiques. On a constaté ainsi que le chlore est absent de ces gaz, si la densité du courant ne dépasse pas 1,2 A/cm².

Pendant l'électrolyse, sur la cathode se dépose une masse compacte, difficile à fondre, jaune clair, insoluble dans la masse fondue et qui se détache facilement dans l'eau. Qualitativement on a constaté que cette masse est très alcaline et contient des ions de S^{2-}.

L'analyse de ce produit a été effectuée ainsi : une quantité d'environ 0,5 g a été dissoute dans un ballon jaugé de 250 ml avec de l'eau, et dans une aliquote de 50 ml on a déterminé le sulfure par voie iodométrique (l'iode en excès a été titré avec du thiosulfate). A la solution ainsi décolorée, on ajoute de la phénolphtaléine et on détermine l'excès d'acide par

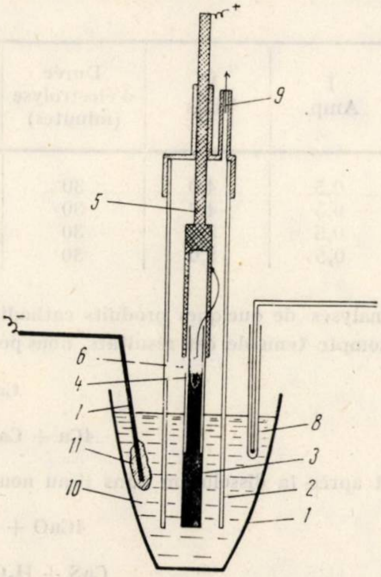


Fig. 2. — *1*, Creuset ; *2*, Tube en porcelaine ; *3*, Anode en charbon graphité ; *4*, Support en porcelaine ; *5*, Support en fer ; *6*, Plomb fondu ; *7*, Cathode ; *8*, Thermocouple ; *9*, Sortie pour les gaz anodiques ; *10*, Fonte NaCl + $CaSO_4$; *11*, Produits cathodiques.

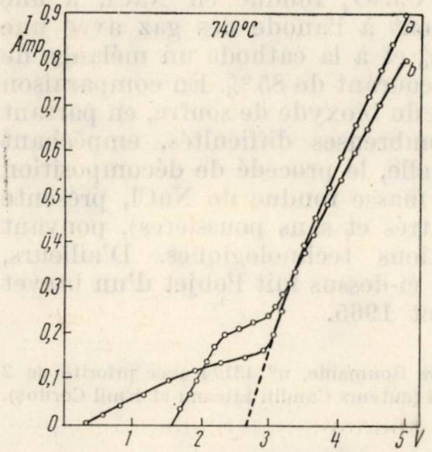


Fig. 3. — Courbes I—V à 740° : *a*, sans électrolyse antérieure ; *b*, après 90 minutes d'électrolyse.

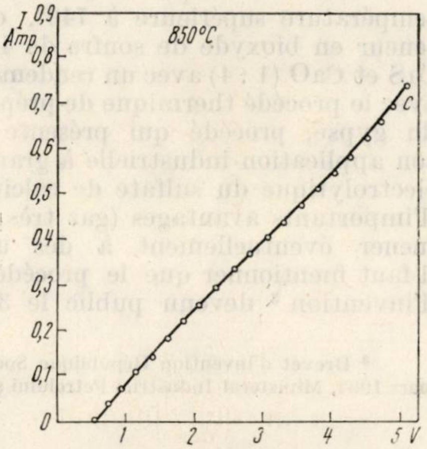


Fig. 4. — Courbe I—V à 850°.

titrage avec du hydroxyde de sodium. On a utilisé le mélange de J_2 et HCl titrés pour éviter les pertes de soufre, car le hydrogène sulfuré, résulté de la réaction entre les sulfures et l'acide, est ainsi oxydé immédiatement par l'iode. Dans le tableau 1 nous indiquons les résultats des analyses de quelques produits cathodiques obtenus à différentes tensions entre les électrodes. Compte tenu de ces résultats, nous pouvons indiquer que les réactions les plus probables sont :

Tableau 1

I Amp.	V Volts	Durée d'électrolyse (minutes)	Alcalinité (OH^-) (m vals)	S^{2-} m vals	Ca^{2+} m vals	$\frac{[OH^-]}{2[S^{2-}]}$
0,5	4,0	30	4,875	0,972	5,011	5,03
0,5	4,7	30	5,140	1,015	5,275	5,06
0,5	5,2	30	5,935	1,170	6,300	5,07
0,5	5,0	30	6,729	1,324	7,104	5,07

$$Ca^{2+} + 2e = Ca$$

$$4Ca + CaSO_4 = 4CaO + CaS$$

et après la dissolution dans l'eau nous obtenons :

$$4CaO + 4H_2O = 4Ca(OH)_2$$

$$CaS + H_2O = Ca(OH)_2 + H_2S$$

Le rapport entre l'alcalinité et le sulfure, c'est-à-dire $\frac{[OH^-]}{2[S^{2-}]}$ étant égal à 5, fait confirmé par analyse chimique.

CONCLUSIONS

Par l'électrolyse d'une masse de $CaSO_4$ fondue en NaCl, à une température supérieure à 740°, on obtient à l'anode des gaz avec une teneur en bioxyde de soufre de 45–50% et à la cathode un mélange de CaS et CaO (1 : 4) avec un rendement de courant de 85%. En comparaison avec le procédé thermique de préparation du bioxyde de soufre, en partant du gypse, procédé qui présente de nombreuses difficultés, empêchant son application industrielle à grande échelle, le procédé de décomposition électrolytique du sulfate de calcium en masse fondue de NaCl, présente d'importants avantages (gaz très concentrés et sans poussières), pouvant mener éventuellement à des applications technologiques. D'ailleurs, il faut mentionner que le procédé décrit ci-dessus fait l'objet d'un brevet d'invention [3] devenu public le 31 juillet 1965.

[3] Brevet d'invention République Socialiste de Roumanie, nº 43174 avec priorité de 2 mars 1964, Ministerul Industriei Petrolului şi Chimiei (auteurs Candin Liteanu et Emil Cordoş).

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 989–992 (1967)

ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE LIQUIDE-SOLIDE DU SYSTÈME TERNAIRE $CaSO_4$ — LiCl — KCl

C. LITEANU et E. CORDOŞ

Faculté de Chimie de l'Université « Babeş-Bolyai », Cluj,
str. Arany Janos, 11

Reçu le 7 mars 1967

Dans ce travail on a étudié le diagramme de fusion du système binaire LiCl—$CaSO_4$, qui présente un eutectique à 514° correspondant à une teneur de 14,4% en $CaSO_4$, ainsi que le diagramme de fusion du système ternaire $CaSO_4$—KCl—LiCl, qui présente un eutectique avec une température de fusion de 328°, correspondant à une teneur de 4,9% en $CaSO_4$, 57,0% en LiCl et 38,1% en KCl.

Dans un travail antérieur[1] nous nous sommes occupés de la préparation du bioxyde de soufre par l'électrolyse du sulfate de calcium fondu avec du chlorure de sodium à des températures situées entre 740° et 800°. Dans ces conditions, à l'anode se dégage le bioxyde de soufre. Nous avons apprécié que l'étude du comportement électrochimique du sulfate de calcium, à des températures inférieures à 700°, présente quelque intérêt car, dans ces conditions, à l'anode peut avoir lieu un dégagement de trioxyde de soufre. Ainsi nous avons dirigé notre attention vers d'autres systèmes fondus, qui peuvent dissoudre du sulfate de calcium.

L'un des eutectiques les plus utilisés dans l'électrochimie des sels fondus et qui peut dissoudre assez bien aussi le sulfate de calcium est l'eutectique LiCl—KCl. Dans la littérature n'existant pas de données sur cette solubilité et le système ternaire $CaSO_4$—KCl—LiCl n'étant pas décrit, le système LiCl—$CaSO_4$ non plus, nous nous sommes décidés d'étudier le diagramme d'état de ces systèmes.

On a utilisé les réactifs suivants: LiCl « Reactivul », KCl « Analar B.D.H. » et $CaSO_4$ « Merck ». On s'est servi d'un creuset en platine, le poids total de l'échantillon étant d'environ 10 g. Pour éliminer le LiOH contenu dans le LiCl, celui-ci a été fondu et dans la masse fondue on a barboté pendant trois heures un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Après la solidification il a été mis dans un exsiccateur *in vacuum*. Avant d'être utilisé le chlorure de lithium ainsi traité a été refondu et chauffé jusqu'à 800°. Le chlorure de potassium, préalablement fondu et puis refroidi, a été introduit dans la quantité nécessaire dans le même creuset et fondu avec le chlorure de lithium. Le sulfate de calcium anhydre n'a pas eu besoin d'un traitement spécial. Les températures de solidification des mélanges ainsi obtenus ont été déterminées par la méthode visuelle de l'apparition des premiers cristaux sur la surface de la masse fondue, combinée avec la méthode des courbes de refroidissement. La température a été mesurée avec un thermocouple Pt—PtRh avec la soudure introduite directement dans la fonte et avec un millivoltmètre qui a permis la lecture des résultats avec une précision de ±1°. Les courbes de refroidissement ont été obtenues à l'aide d'un enregistreur CKB. La vitesse de refroidissement a été entre 5°–10°/mn. Pour éviter le refroidissement par convection turbulente, le four a été recouvert avec des plaques de mica.

---

[1] C. Liteanu et E. Cordoş, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 983 (1967).

RÉSULTATS

Malgré le fait que les diagrammes des systèmes LiCl — KCl [2] et $CaSO_4$ — KCl [3] soient bien connus, nous les avons refaits en obtenant des résultats similaires aux résultats cités dans la littérature.

Le diagramme d'état du système LiCl — $CaSO_4$ (fig. 1), qui n'a pas été étudié jusqu'ici, montre un eutectique simple, avec le p. f. situé à 514° et une teneur de 14,4 % en $CaSO_4$ (en moles). Le système a été étudié jusqu'à la température de 900°, intervalle où le diagramme ne dénote l'existence d'aucun composé et l'étude n'a pas été continuée au-dessus de cet intervalle, vu que la dissociation thermique du sulfate de calcium [4] commence déjà à partir de 950°.

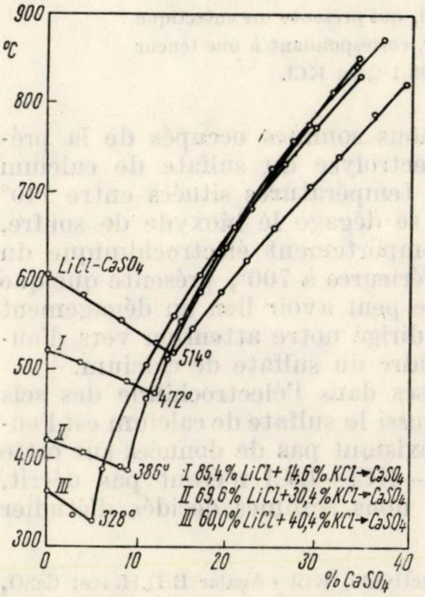


Fig. 1. — Diagramme d'équilibre du système LiCl—$CaSO_4$ et les sections I, II et III du système ternaire $CaSO_4$—LiCl—KCl.

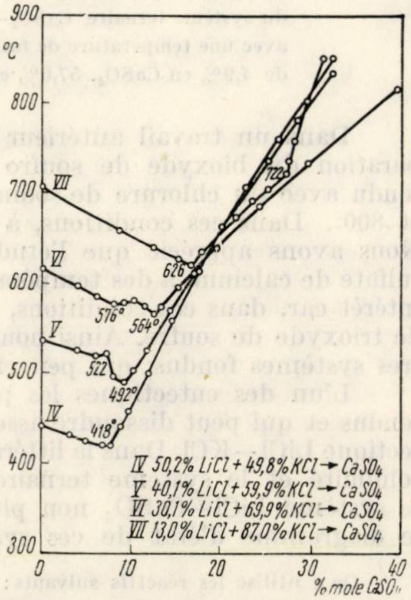


Fig. 2. — Les sections IV, V, VI et VII du diagramme du système ternaire $CaSO_4$—LiCl—KCl.

Le système LiCl — KCl (fig. 3) présente aussi un eutectique simple à 41 % KCl et 59 % LiCl — KCl (p. f. = 352°). Le système KCl — $CaSO_4$ (fig. 3)présente une combinaison peu stable correspondant à $CaSO_4 \cdot 2KCl$ et deux eutéctiques à 688° et à 826°.

Sur le diagramme du système ternaire LiCl—KCl—$CaSO_4$ (fig. 4) ont été pratiquées 8 « sections »; sept correspondent à des rapports con-

---

[2] A. G. Bergman, V. J. Pospaïko et A. I. Kislova, *Zhur. obshchei Khim.*, **24**, 1304 (1954).

[3] A. G. Bergman et V. V. Rubleva, *Zhur. obshchei Khim.*, **26**, 651 (1956).

[4] G. Marchal, *J. Chim. phys.*, **23**, 38 (1926).

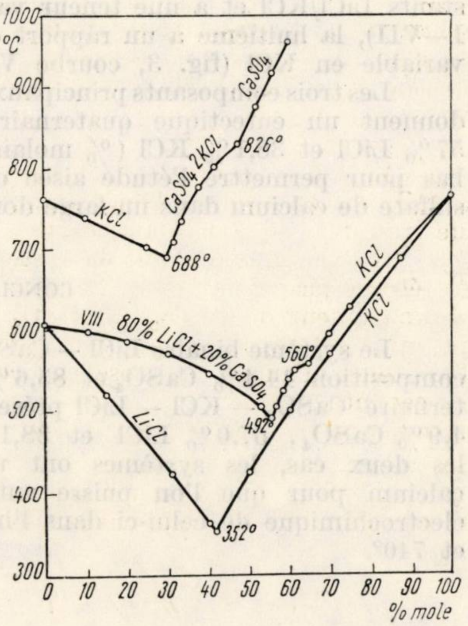


Fig. 3. — Diagrammes d'équilibre des systèmes KCl–$CaSO_4$, KCl–LiCl et la section VIII du diagramme du système ternaire $CaSO_4$–LiCl–KCl.

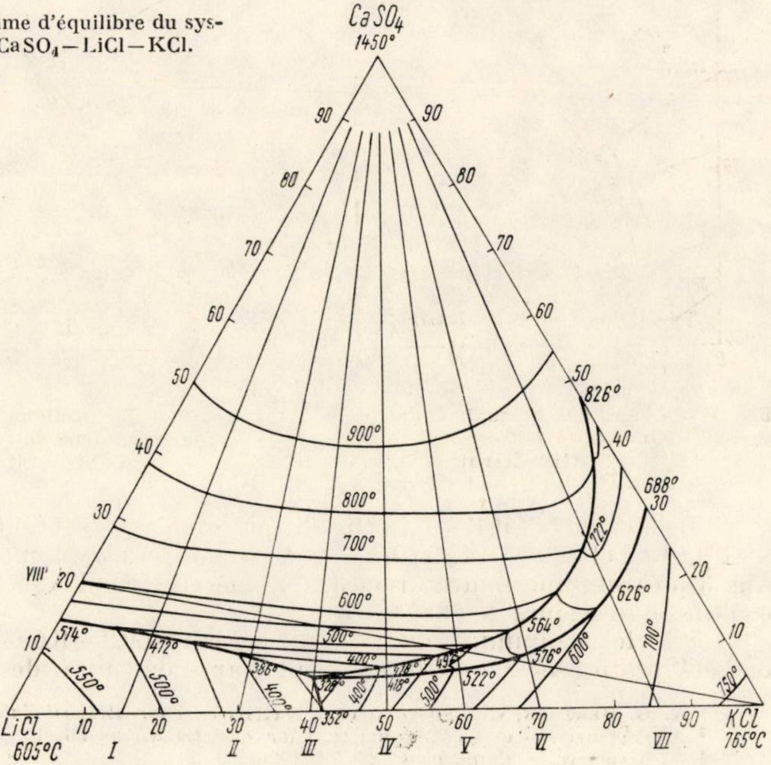

CaSO4
1450°
90
90
80
80
70
70
60
60
50
50
40
40
30
30
20
20
10
10
900°
800°
700°
600°
826°
688°
722°
626°
564°
576°
600°
700°
750°
514°
550°
472°
500°
386°
400°
500°
400°
328°
352°
400°
418°
418°
492°
500°
522°
VIII
LiCl
605°C
10
20
30
40
50
60
70
80
90
KCl
765°C
I
II
III
IV
V
VI
VIII

Fig. 4. — Diagramme d'équilibre du système ternaire $CaSO_4$–LiCl–KCl.

stants LiCl/KCl et à une teneur variable en $CaSO_4$ (fig. 1 et 2, courbes I–VII), la huitième à un rapport constant $LiCl/CaSO_4$ et à une teneur variable en KCl (fig. 3, courbe VIII).

Les trois composants principaux du système et le composé $CaSO_4 . 2KCl$ donnent un eutectique quaternaire de la composition 4,9 % $CaSO_4$, 57 % LiCl et 38,1 % KCl (% molaires) et à un p.f. = 328°, suffisamment bas pour permettre l'étude aisée du comportement électrochimique du sulfate de calcium dans un large domaine de températures.

CONCLUSIONS

Le système binaire LiCl – $CaSO_4$ présente un eutectique simple de la composition 14,4 % $CaSO_4$ et 85,6 % LiCl au p. f = 514°. Le système ternaire $CaSO_4$ – KCl – LiCl présente un eutectique de la composition 4,9 % $CaSO_4$, 57,0 % LiCl et 38,1 % KCl au p. f. = 328°. Dans tous les deux cas, les systèmes ont une teneur suffisante en sulfate de calcium pour que l'on puisse entreprendre l'étude du comportement électrochimique de celui-ci dans l'intervalle de températures entre 328° et 740°.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 993 – 998 (1967)

SUR LES VANADATES. XI

LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE, LES SPECTRES IR ET LES SPECTRES DEBYE-SCHERRER DES COMPOSÉS DE LA FAMILLE $Na_xV^{IV}_xV^{V}_{2-x}O_5$ $(0<x\leqslant 1)$

LEANA LUKÁCS, CONSTANŢA STRUSIEVICI, EDITH WEISSMANN * et C. LITEANU

Institut de Chimie de la Filiale de Cluj de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Str. Donath, 59–65

Reçu le 20 décembre 1966

L'existence des phases β, β′ et α′ de la famille $Na_xV^{IV}_xV^{V}_{2-x}O_5$ signalées par Hardy et coll.[1] est confirmée par les maxima de la courbe conductivité électrique – composition et par les minima de la courbe énergie d'activation – composition, aux valeurs d'environ 0,29, 0,71 et 0,84 pour x. La conductivité des échantillons poudres est de l'ordre de $10^{-2} - 10^{-7}$ ohm^{-1} cm^{-1}, l'énergie d'activation de la conduction étant de 0,09 à 0,25 eV. Les produits étudiés sont semi-conducteurs de type *n* pour $0,1 \leqslant x \leqslant 0,7$ et de type *p* pour $0,7 < x \leqslant 1,0$. Les diverses phases ont des bandes d'absorption IR caractéristiques, qui peuvent servir à l'identification de celles-ci (940, 965 et 995 cm^{-1} pour la phase β ; 915, 940, 960, 990 et 1010 cm^{-1} pour la phase β′ et une bande large entre 970–1010 cm^{-1} pour la phase α′).

Dans une récente publication[1] Hardy et coll. ont révélé à l'aide de l'analyse radiocristallographique la présence de quatre domaines monophasés de la famille $Na_xV_2O_5$ dans le système $V_2O_5-Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot V_2O_5$:

phase α, orthorhombique, $0 < x < 0,02$;
phase β, monoclinique, $0,22 \leqslant x \leqslant 0,40$;
phase β′, monoclinique, $0,65 \leqslant x \leqslant 0,69$;
phase α′, orthorhombique, $0,70 \leqslant x \leqslant 1$.

En continuant nos recherches sur les « bronzes » de vanadium et sodium,[2-4] nous avons repris l'étude du système cité, en utilisant aussi bien les courbes composition — propriété (conductibilité électrique, énergie d'activation), que les spectres d'absorption infrarouge, à côté des spectres Debye-Scherrer, pour obtenir de nouvelles indications sur la formation et les propriétés de ces phases.

---

* Institut de Physique Atomique, Section de Cluj.

[1] A. Hardy, J. Galy, A. Casalot et M. Pouchard, *Bull. Soc. chim. France*, **1965**, 1056.

[2] I. Lukács, C. Strusievici et C. Liteanu, *Z. anorg. Chem.*, **326**, 331 (1964).

[3] S. Gocan, C. Liteanu, I. Lukács et C. Strusievici, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 151 (1966).

[4] I. Lukács, C. Strusievici et C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 953 (1966).

Nous avons étudié quelques représentants des domaines mono- et biphasés du système. La composition chimique des produits est donnée au tableau 1.

Tableau 1

Composition chimique des produits

Produits	Echantillons poudres (granulation 0,2—0,1 mm)						
	Composition chimique				Conductivité électrique (sous courant d'azote)		
	Na^+	V^{4+}	V^{5+}	O^{2-}	$\sigma . 10^2$ ($ohm^{-1} . cm^{-1}$) 55°C	$\sigma . 10^2$ ($ohm^{-1} . cm^{-1}$) 280°C	E_c(eV)
V_2O_5	—	0,12	1,88	4,95	0,009	0,126	0,18
(0,10)	0,09	0,14	1,86	4,97	0,08	0,75	0,16
(0,20)	0,20	0,24	1,76	4,98	1,55	6,46	0,10
(0,30)	0,29	0,33	1,67	4,99	2,70	10,00	0,09
(0,33)	0,37	0,39	1,61	4,98	0,98	5,38	0,12
(0,50)	0,59	0,54	1,46	5,01	0,08	0,93	0,17
(0,66)	0,67	0,63	1,37	5,02	0,06	0,77	0,18
(0,70)	0,71	0,74	1,26	4,99	0,16	1,86	0,17
(0,75)	0,74	0,69	1,31	5,03	0,10	1,15	0,17
(0,80)	0,84	0,82	1,18	5,01	0,16	1,48	0,16
(0,90)	0,90	0,91	1,09	5,00	0,06	0,65	0,17
(1,00)	0,98	1,06	0,94	4,97	0,00008	0,003	0,25

Les spectres IR (fig. 1) des produits (0,10) et (0,20) présentent des bandes d'absorption intensives vers 820 et 1020 cm^{-1}, caractéristiques pour le pentoxyde de vanadium, et une bande vers 995 cm^{-1} qui sera retrouvée aussi dans le spectre de la phase β ; c'est-à-dire les spectres IR montrent, comme les diagrammes Debye-Scherrer (fig. 2), que les produits (0,10) et (0,20) appartiennent au domaine biphasé $\alpha + \beta$.

Les produits (0,30) et (0,33) ont des spectres Debye-Scherrer (tabl. 2) et des spectres IR (bandes intensives à 940, 965 et 995 cm^{-1}) caractéristiques pour la phase β. [2]

Les produits (0,50) (0,70) et (0,75) ont les spectres IR presque identiques avec le spectre du produit (0,66) (bandes d'absorption intensives à 915, 940, 960, 990 et 1010 cm^{-1}). Evidemment ces bandes d'absorption IR sont caractéristiques pour la phase β' et se superposent, dans le cas des produits (0,50) et (0,70) signalés [1] comme domaines biphasés $\beta + \beta'$ et $\beta' + \alpha'$, sur les bandes de la phase β, resp. phase α'. Dans le cas du produit (0,75) la présence des bandes de la phase β' montre que le domaine monophasé α' ne commence pas à $x \gg 0,70$, comme il a été signalé, [1] mais à $x > 0,75$.

Les spectres Debye-Scherrer des produits (0,50), (0,66) et (0,70) ont des lignes communes caractéristiques pour la phase β' ; les produits

(0,66) et (0,70) montrent aussi quelques lignes de la phase α' qui suit.

Les spectres IR des produits (0,80), (0,90) et (1,0) sont identiques (une bande large intensive entre 970–1010 cm^{-1}), caractérisant la phase α'. Les diagrammes Debye-Scherrer de ces produits sont semblables aussi.

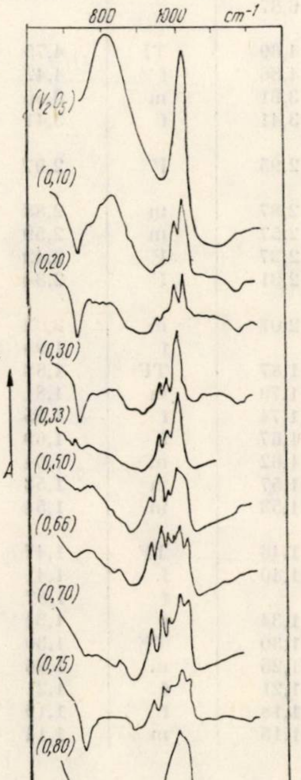


Fig. 1. — Spectres IR des produits.

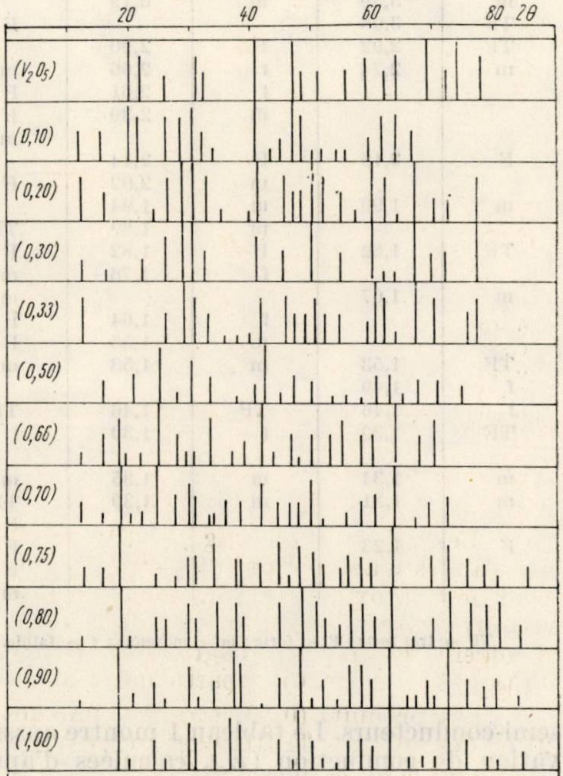


Fig. 2. — Diagrammes Debye-Scherrer des produits.

La conductibilité électrique (σ) des produits (échantillons poudres) a des valeurs entre $2,7 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-7}$ $ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$, à 55° (tabl. 1) et elle augmente dans tous les cas par rapport à la température d'après la relation $\sigma = \sigma_0 \exp\,(-E_c/kT)$; c'est-à-dire les produits étudiés sont

Tableau 2

Spectres Debye-Scherrer des produits

(0,30)		(0,70)		(0,80)		(1,00)	
I	*d*(Å)	I	*d*(Å)	I	*d*(Å)	I	*d*(Å)
				f	6,87		
f	5,46	f	5,54				
		TF	4,74	TF	4,69	TF	4,75
		f	4,32	f	4,36	f	4,42
		TF	3,57	m	3,61	m	3,66
F	3,40			m	3,41	f	3,41
m	3,39	m	3,19				
TF	3,08			F	2,95	F	2,97
TF	2,92	F	2,90				
m	2,74	f	2,66	m	2,87	m	2,88
		f	2,61	F	2,57	m	2,59
		m	2,39	F	2,37	F	2,42
				m	2,31	F	2,34
F	2,19	F	2,14				
		m	2,02	F	2,01	m	2,02
m	1,99	m	1,94			f	1,93
		m	1,89	TF	1,87	TF	1,88
TF	1,82	F	1,82	F	1,79	m	1,81
		f	1,76	m	1,74	f	1,75
m	1,67			m	1,67	f	1,69
		f	1,64	F	1,62	m	1,64
		m	1,58	F	1,57	m	1,58
TF	1,53	m	1,53	m	1,53	m	1,54
f	1,49						
f	1,46	TF	1,46	TF	1,46	TF	1,47
TF	1,39	f	1,39	f	1,40	f	1,41
						f	1,37
m	1,34	m	1,35	m	1,34	f	1,34
m	1,31	m	1,30	TF	1,30	TF	1,30
				F	1,25	m	1,26
F	1,23			F	1,21	f	1,21
				F	1,18	f	1,19
				m	1,15	m	1,14

TF = très forte ; F = forte ; m = moyenne ; f = faible.

semi-conducteurs. Le tableau 1 montre aussi les valeurs de l'énergie d'activation de conduction (E_c), calculées d'après la relation :

$$E_c = 1{,}98 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\Delta \lg \sigma}{\Delta 1/T}\, eV$$

Le signe des porteurs de charge déterminé par la méthode de Heckelsberg[5] (de l'effet de l'absorption de l'oxygène ou de l'hydrogène sur la conductivité des semi-conducteurs) montre que les produits (0,1)—(0,9) sont semi-conducteurs de type *n*, seulement le produit (1,0) étant de type *p* (fig. 3—5).

---

[5] L. Heckelsberg, G. C. Bayley et A. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 371 (1953).

Des mesures préliminaires * sur l'effet Seebeck des échantillons ont confirmé une semi-conductivité de type *n* pour les produits (0,30) et (0,66), mais ils ont montré la semi-conductivité du type *p* aussi pour les produits (0,8) et (0,9) à côté du produit (1,0).

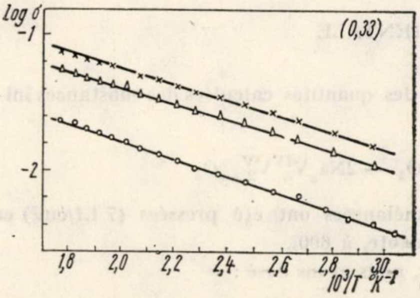


Fig. 3. — Variation de la conductivité électrique du produit (0,33), en fonction de la température et de l'effet de gaz adsorbé (Δ — azote, *o* — oxygène, *x* — hydrogène).

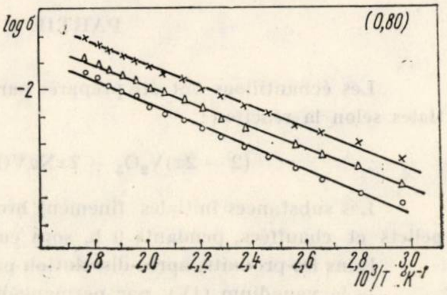


Fig. 4. — Variation de la conductivité électrique du produit (0,80).

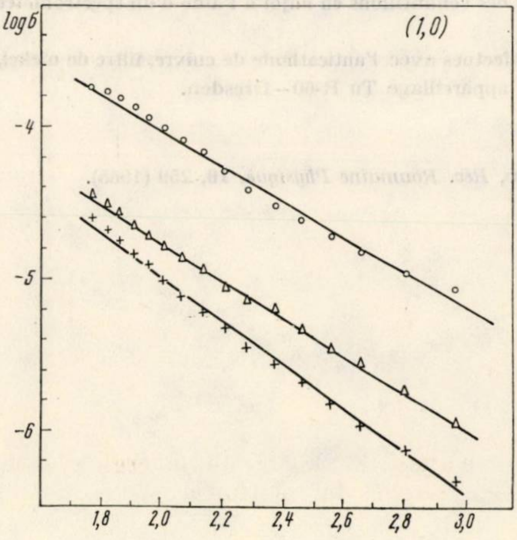


Fig. 5. — Variation de la conductivité électrique du produit (1,0).

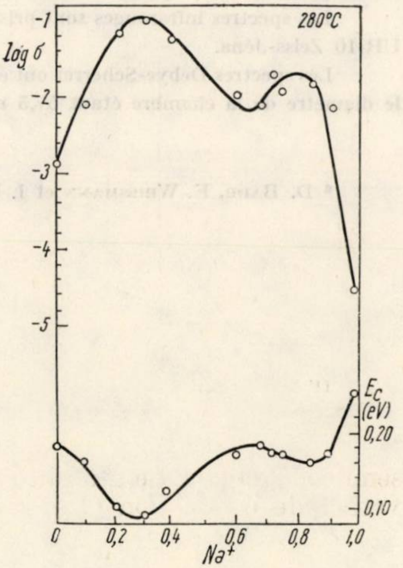


Fig. 6. — Courbes conductivité électrique — composition et énergie d'activation — composition.

L'étude conductométrique du système $V_2O_5 - Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot V_2O_5$ a révélé les phases β, β′ et α′ par des maxima sur la courbe conductivité — composition et des minima sur la courbe énergie d'activation—composition (fig. 6). Les points singuliers correspondant à la phase β′ sont moins évidents et il semble qu'il est nécessaire de mesures plus précises (sur monocristal) pour les confirmer.

---

* Nous remercions E. Segal et D. Fătu de l'Université de Bucarest pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans ces mesures.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les échantillons ont été préparés par l'action des quantités calculées des substances initiales selon la réaction :

$$(2-2x)V_2O_5 + 2xNaVO_3 + xV_2O_4 \rightarrow 2Na_xV_x^{IV}V_{2-x}^{V}O_5$$

Les substances initiales finement broyées et mélangées ont été pressées (7 t.f/cm^2) en pellets et chauffées, pendants 9 h, sous courant d'azote, à 600°.

Dans les produits, après dissolution par H_2SO_4, nous avons dosé :

— le vanadium (IV), par permanganimétrie ;

— le vanadium (V), en utilisant le sel de Mohr en présence de diphénylamine ;

— le sodium, par spectrophotométrie de flamme.

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées sur des échantillons en poudres (granulation 0,1—0,2 mm), sous courant d'azote, d'oxygène et d'hydrogène, dans l'intervalle de température 280—50°, en utilisant une cellule de conductivité décrite en.[6]

Les spectres infrarouges sont pris sur des échantillons en nujol à l'aide d'un spectromètre UR-10 Zeiss-Jéna.

Les spectres Debye-Scherrer ont été effectués avec l'anticathode de cuivre, filtre de nickel, le diamètre de la chambre étant 57,5 mm, appareillage Tu R-60—Dresden.

[6] D. Barb, E. Weissmann et I. Ursu, *Rev. Roumaine Physique*, **10**, 259 (1965).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 999 – 1002 (1967)

DAS PHOTOKOLORIMETRISCHE STUDIUM DER REAKTION ZWISCHEN Os(VIII) UND DER *p*-AMINOHIPPURSÄURE

E. POPPER, LUCIA CHIOREAN und IULIA PITEA

vom Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät, Cluj, str. Pasteur, 6

Eingegangen am 15. November 1966

Man schlägt die *p*-Aminohippursäure als Reagens der photokoloritmetrischen Bestimmung des Osmiums bei pH-Werten zwischen 2,5 und 3,5 vor. Die Arbeitsmethode erlaubt die Bestimmung des Osmiums in Konzentrationen zwischen 1,48 und 20,73 ppm. Man bestimmt das Verhältnis der Verbindung des gebildeten Komplexes mittels der Methode der kontinuierlichen Veränderungen von Job. Das Verhältnis zwischen der Osmiumverbindung und der *p*-Aminohippursäure beträgt 1 : 4. Man bestimmte die Dissoziationskonstante des Komplexes mittels der Methode der kontinuierlichen Veränderungen von Job, $K = 2{,}293 \cdot 10^{-8}$.

Vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung vorheriger Untersuchungen der Farbreaktionen zwischen Os(VIII) und den organischen Substanzen, die in ihrem Molekül die funktionelle $-NH_2$-Gruppe enthalten.[1, 2]

Osmium bildet mit der *p*-Aminohippursäure eine gelbbraune Färbung, welche seine photokolorimetrische Bestimmung, mit einer Empfindlichkeit von 1,48 ppm und Bestimmungsgrenzen zwischen 1,48 und 20,73 ppm ermöglicht. Sowohl durch die Empfindlichkeit als auch durch die große Zeitspanne, in der das Lambert-Beersche Gesetz bestätigt wird, reiht sich diese Methode unter die geeignetsten zur photokolorimetrischen Bestimmung des Osmiums ein.

Die *p*-Aminohippursäure wurde von uns auch zur photokolorimetrischen Dosierung des dreiwertigen Goldes benützt,[3] mit welchem sie eine rotviolette Färbung ergibt.

EXPERIMENTELLES

Reagenzien : *1.* Osmiumlösung, erhalten durch Auflösen von 1 g OsO_4 (B.D.H.) in 100 ml Wasser. Aus dieser Lösung stellte man durch Verdünnung (1 :100) die Arbeitslösung mit einem Gehalt von 74,6 ppm Os her. *2.* *p*-Aminohippursäure (chem. rein) in frisch zubereiteter Lösung,

---

[1] E. POPPER, I. GRECU, I. PITEA, L. CHIOREAN und I. GOCAN, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **12**, 387 (1964).

[2] E. POPPER, I. PITEA und L. CHIOREAN, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1341 (1966).

[3] E. POPPER, L. CHIOREAN und I. PITEA, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **13**. 693 (1964).

durch Auflösen auf dem Wasserbad von 1 g Substanz in 100 ml Wasser. *3.* Pufferlösung (pH = 1,93) aus Dinatriumzitrat 0,1 m und Salzsäure 0,1 n.

Vorrichtungen. Zu den photokolorimetrischen Messungen diente ein Photometer FEK–56 mit Filter Nr. 3 ($\lambda = 400$ mμ) und 0,5 cm Küvette. Die pH-Bestimmungen wurden mit einem pH-Meter Typ MV 111 bewerkstelligt.

Bestimmung der optimalen Arbeitsbedingungen

Als erstes studierte man den Einfluß des pH-Wertes auf die Extinktion und stellte fest, daß die Extinktion einen Maximalwert bei pH zwischen 2,5 und 3,5 aufweist. Dieser pH-Wert wurde durch Mischung der Pufferlösung (pH = 1,93) mit den Arbeitslösungen erreicht. Außerhalb dieser pH-Grenzen nimmt die Intensität der Färbung ab. Man studierte ebenfalls den Einfluß der Menge der Pufferlösung auf die Extinktion und stellte fest, daß 10 ml hinreichend sind, um den Arbeitswert des pH zu erhalten. Ebenfalls studierte man den Einfluß der Reagensmenge auf die Extinktion. Die Bestimmungsergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Extinktionsveränderung in Abhängigkeit von der Reagensmenge

Anzahl der Proben	ml Os	ml Puffer	ml Reagens	Extinktion
1	5	10	1	0,10
2	5	10	2	1,29
3	5	10	3	0,51
4	5	10	4	0,62
5	5	10	5	0,63
6	5	10	7	0,66
7	5	10	9	0,68
8	5	10	11	0,68
9	5	10	13	0,68
10	5	10	15	0,68

In Abbildung 1 sind die Werte der Extinktionen in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt.

Es wird festgestellt, daß der maximale Extinktionswert bei $\lambda = 400$ mμ (Filter Nr. 3) erhalten wird. Man studierte die zeitabhängigen Extinktionsveränderungen und stellte fest, daß die Extinktion von der 10. Minute nach Hinzufügen des Reagens bis zur 120. konstant bleibt. Die Ablesungen wurden in dieser Zeitspanne gemacht.

Arbeitsgang: Die Osmiumlösung wurde in Mengen zwischen 0,3 ml und 14 ml mit der Bürette in Meßkolben eingetragen. Man fügte jeder Probe 10 ml Pufferlösung hinzu, nachdem 12 ml Reagens hinzugegeben wurden. Man schüttelte einige Minuten und füllte mit destilliertem Wasser auf. Die Proben wurden 10 Minuten nach Hinzufügen des Reagens abgelesen. Als Blindprobe gebrauchte man Wasser.

Bestätigung des Lambert-Beerschen Gesetzes

Man stellte fest, daß unter den festgesetzten Arbeitsbedingungen die Extinktion proportional zur Konzentration der Osmiumlösung wächst. Das Lambert-Beersche Gesetz wird für Osmiumkonzentrationen zwischen 1,4 und 20,73 ppm bestätigt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 dargestellt.

Bestimmung des stöchiometrischen Verhältnisses im gebildeten Komplex

Zur Bestimmung des stöchiometrischen Verhältnisses zwischen dem Osmium und der *p*-Aminohippursäure in wäßrigen Lösungen, benützte man die Methode der kontinuierlichen Veränderungen von Job.[4] Zu diesem Zweck wurden äquimolekulare Lösungen des Osmiums und der *p*-Aminohippursäure hergestellt. Es wurde in 25 ml Meßkolben gearbeitet, in die man mit der Bürette (10 — x) Volumen der Osmiumlösung und x Volumen der *p*-Aminohippursäure gleicher Molarität eintrug. Man arbeitete in Anwesenheit von 10 ml Pufferlösung und füllte mit destilliertem Wasser auf.

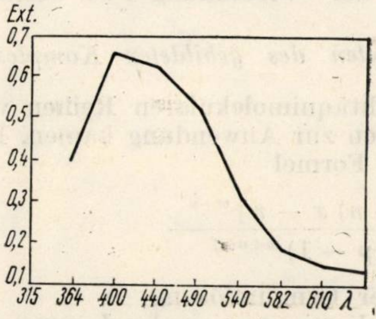


Abb. 1. — Extinktionsveränderung in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

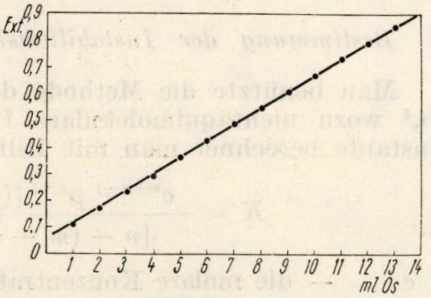


Abb. 2. — Bestätigung des Lambert-Beerschen Gesetzes.

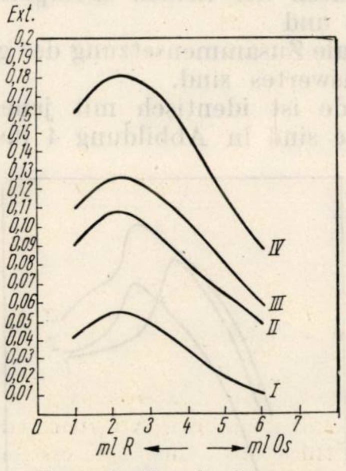


Abb. 3. — Kurve I, Konzentration der Lösungen M = 0,1572.10^{-4};
II, Konzentration der Lösungen M = 0,1965.10^{-4};
III, Konzentration der Lösungen M = 0,2358.10^{-4};
IV, Konzentration der Lösungen M = 0,2751.10^{-4}.

Zu den Messungen diente ein Photometer FEK—56 mit Filter Nr. 3 (λ = 400 mμ) und 0,5 cm Küvette. Eine Stunde nach Herstellung der Proben wurde abgelesen.

---

[4] P. JOB, *Ann. Chim.* (*France*), **10**, 113 (1928).

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt, aus der hervorgeht, daß man in allen Fällen Extinktionsmaximum für Gemische von 2 Teilen Osmiumlösung und 8 Teilen Lösung der *p*-Aminohippursäure erhält. Da die Osmiumlösungen und die Lösungen der *p*-Aminohippursäure äquimolekular sind, kann man schlußfolgern, daß unter diesen Arbeitsbedingungen das stöchiometrische Verhältnis der Verbindung 1 : 4 beträgt.

Bestimmung der Instabilitätskonstanten des gebildeten Komplexes

Man benützte die Methode der nichtäquimolekularen Reihen von Job,[4] wozu nichtäquimolekulare Lösungen zur Anwendung kamen. Die Konstante berechnet man mit Hilfe der Formel

$$K = \frac{c^{m+n-1}\, p^{n-1}\, [(p.m + n)\, x - n]^{\,m+n}}{[n - (m+n)x]\ (p-1)^{m+n-1}}$$

wo c — die molare Konzentration der Osmiumlösung

p — das Verhältnis der molaren Konzentration der Lösung der *p*-Aminohippursäure und der molaren Osmiumkonzentration

m und n — Koeffizienten der beiden Komponenten im Molekül des Komplexes und

x — die maximale Zusammensetzung des größten entsprechenden Extinktionswertes sind.

Die Arbeitsmethode ist identisch mit jener der äquimolekularen Reihen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 dargestellt.

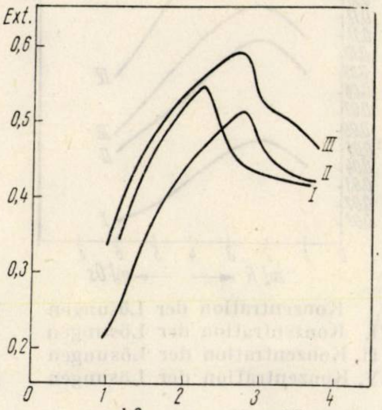


Abb. 4. — Kurve I, Lös.Os $M = 0{,}00157$
Lös. R $M = 0{,}0172$ $K_1 = 3{,}245.10^{-8}$
Kurve II, Lös.Os $M = 0{,}0027$
Lös. R $M = 0{,}0154$ $K_2 = 2{,}249.10^{-8}$
Kurve III, Lös.Os $M = 0{,}0038$
Lös. R $M = 0{,}016$ $K_3 = 1{,}145.10^{-8}$

Infolge der Berechnungen stellt man fest, daß der Mittelwert der Instabilitätskonstante $K = 2{,}293 \cdot 10^{-8}$ beträgt. Die Größenordnung der Instabilitätskonstanten zeigt, daß die komplexe Osmiumverbindung mit der *p*-Aminohippursäure eine mittlere Stabilität besitzt.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 1003–1010 (1967)

POLYMERS WITH REACTIVE GROUPS. V

VISCOSIMETRIC TITRATION OF METHACRYLIC ACID N-VINYL-2-PYRROLIDONE COPOLYMERS

M. DIMA, I. SCONDAC and ADELHEID ROMAN

Institute of Macromolecular Chemistry "P. Poni", Jassy, Aleea Grigore
Ghica Vodă nr. 41A

Received June 20, 1966

A study on viscosimetric titration of the methacrylic acid N-vinyl-2-pyrrolidone (MA—VP) copolymers was made by determining the curves $\eta_{sp}/C = f(\alpha)$ at different ionic strengths. The surfaces F of these curves have been found to be approximately proportional to the number z of ionized groups on a macromolecule ($z = Z.\alpha = \bar{n}.\ j^{*}.\alpha$), and some empirical relationships of the $F = f(h)$ form have been established.

In previous papers studies on potentiometric titrations [1] and conformational transitions [2] have been made on the methacrylic acid N-vinyl-2-pyrrolidone (MA—VP) copolymers. *

In the present paper a study of viscosimetric titration was carried out by the variation of the reduced viscosity (η_{sp}/C) varying with the degree α of ionization (neutralization), on the MA—VP copolymers. We mention that such data are unknown in literature.

Experimental results have shown that the F area described by the function $\eta_{sp}/C = f(\alpha)$ within the limits $0 < \alpha \leqslant 1$, is proportional to the number z of ionized groups on a macromolecule, namely $F = f(h)$. **

RESULTS AND DISCUSSIONS

Experimental data concerning the variation $\eta_{sp}/C = f(\alpha)$ in the presence or absence of neutral salts (KCl) are given in figures 1 to 5. The analysis of $\eta_{sp}/C = f(\alpha)$ curves has led to the following:

— The general aspect of the curves is similar for the same addition of salt.

---

* Similar studies have also been made on the acrylic acid N-vinyl-2-pyrrolidone copolymers.[3]

** A similar function has been found by us for the AA—VP[3] copolymers.

[1] M. Dima, I. Scondac and Adelheid Roman, *Rev. Roumaine Chim.* (in print).

[2] M. Dima, I. Scondac and Adelheid Roman, *Rev. Roumaine Chim.*, **8**, 965 (1966).

[3] I. Scondac, A. Roman and M. Dima, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1229 (1966).

— The reduced viscosity is the greater, the higher the number of ionogenic carboxylic units (X, % mol, units of methacrylic acid) and the lower the KCl salt concentration (figures 1—5).

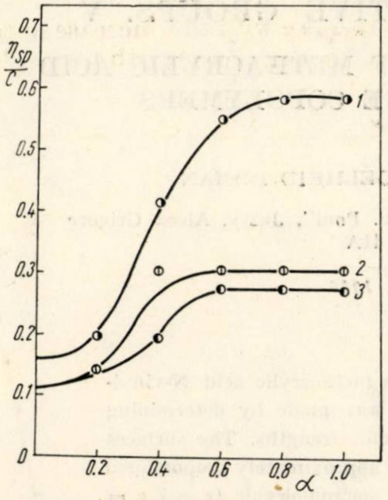


Fig. 1. — Reduced viscosity η_{sp}/C *versus* the degree of neutralization α, for the MA—VP-34 copolymers, at C = = 0.1 g/100 ml ; (1) C_{KCl} = 0.00 M ; (2) C_{KCl} = 0.01M ; (3) C_{KCl} = 0.10 M.

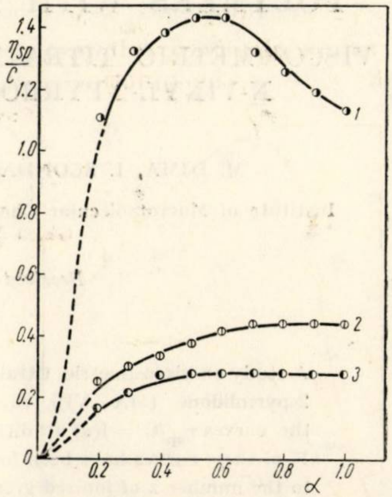


Fig. 2. — Reduced viscosity η_{sp}/C, the degree of neutralization α, for the *versus* MA — VP—47 copolymers, at C = 0.1g/100 ml ; (1) C_{KCl} = 0.00M ; (2) C_{KCl} = 0.01M ; (3) C_{KCl} = 0.10M.

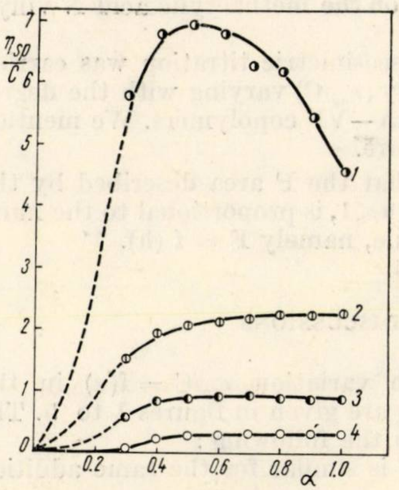


Fig. 3. — Reduced viscosity η_{sp}/C *versus* the degree of neutralization α, for the MA — VP-74 copolymers, at C = = 0.1g/100 ml (1) C_{KCl} = 0.00M ; (2) C_{KCl} = 0.01 M ; (3) C_{KCl} = 0.10 M ; (4) C_{KCl} = 0.50M.

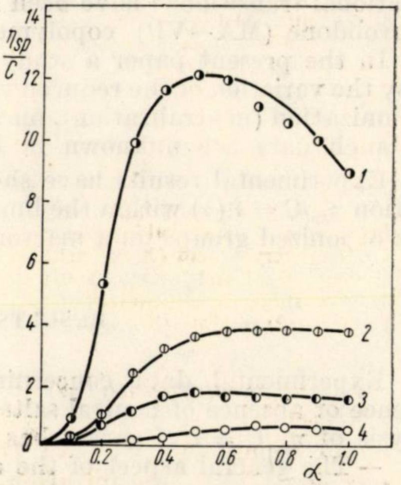


Fig. 4. — Reduced viscosity η_{sp}/C *versus* the degree of neutralization α, for the MA — VP-90 copolymers, at C = = 0.1/100 ml ; (1) C_{KCl} = 0.00 M ; (2) C_{KCl} = 0.01M ; (3) C_{KCl}=0.10 M ; (4) C_{KCl} = 0.50M.

— In the absence of neutral salts, $C_{KCl}=0$, the reduced viscosity is greater at $\alpha=0.5$, smaller at $\alpha=1$, and much smaller at $\alpha = 0.1$ (figure 6).

The maximum value of η_{sp}/C is located in the range of $\alpha=0.5-0.6$, with a slight shifting of this maximum towards higher values of α, the higher the C_{KCl}*.

— The function η_{sp}/C varies linearly *versus* α with the increase in concentration of added salt, analogously to the variation which takes place in the case of the function $\eta_{sp}/C = f\ (C)$.[5]

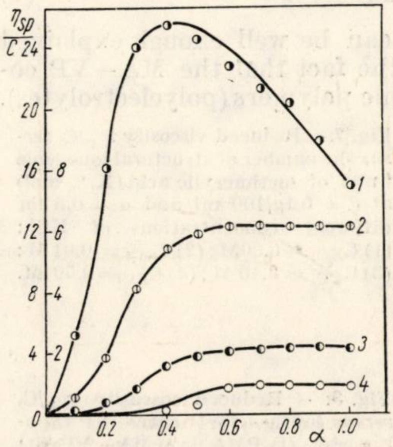


Fig. 5.— Reduced viscosity η_{sp}/C *versus* the degree of neutralization α, for the polymethacrylic acid (PMA) at $C = 0.1$g/100 ml : (1) $C_{KCl} = 0.00$ M ; (2) $C_{KCl} = 0.01$M ; (3) $C_{KCl} = 0.10$M ; (4) $C_{KCl} = 0.50$M.

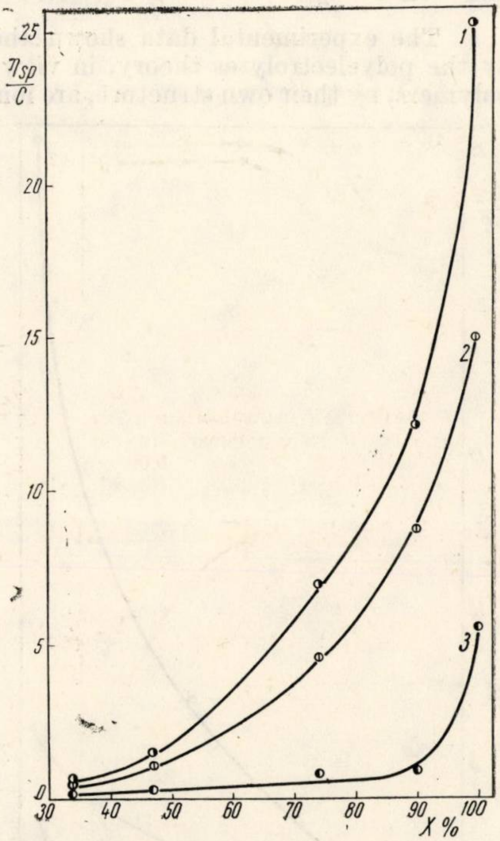


Fig. 6. — Reduced viscosity η_{sp}/C, *versus* the number of structural ionogenic units of methacrylic acid (X, % mol.) at $C = 0.1$g/100 ml and $C_{KCl} = 0.00$M for different stages of neutralization : (1) $\alpha = 0.5$; (2) $\alpha=1.0$; (3) $\alpha = 0.10$.

In order to emphasize the strong salt effect on the reduced viscosity in figure 7, η_{sp}/C at $\alpha = 0{\cdot}5$ has been plotted *versus* the chemical composition of the copolymers MA—VP (the content in units of methacrylic acid, X mol%) and KCl concentration. In a more quantitative manner the salt effect has been plotted in figure 8, in which, in a first approximation, and with the exception of polymethacrylic acid, a linear dependence of $\eta_{sp}/C = f(-\log/C_{KCl})$ is established in the form[*]:

---

* The copolymers AA—VP[3] had a similar, but more obvious behaviour, the data being in accordance with those obtained by Gregor, Gold and Frederick on polymethacrylic acid.[4]

[4] H. P. Gregor, D. H. Gold and M. Frederick, *J. Polymer Sci.*, **23**, 467 (1957).

[5] R. M. Fuoss, *J. Polymer Sci.*, **3**, 603 (1948) ; **4**, 96 (1949).

$$\text{MA-VP-34} \quad \eta_{sp}/C = -\log C_{KCl}\cdot 1.81 - 0.05 \tag{1}$$

$$\text{MA-VP-47} \quad \eta_{sp}/C = -\log C_{KCl}\cdot 1.03 - 0.06 \tag{2}$$

$$\text{MA-VP-76} \quad \eta_{sp}/C = -\log C_{KCl}\cdot 0.1 + 0.20 \tag{3}$$

$$\text{MA-VP-90} \quad \eta_{sp}/C = -\log C_{KCl}\cdot 0.05 + 0.20 \tag{4}$$

The experimental data shown above can be well enough explained by the polyelectrolytes theory, in view of the fact that the MA—VP copolymers, by their own structure, are ionogenic polymers (polyelectrolytes).

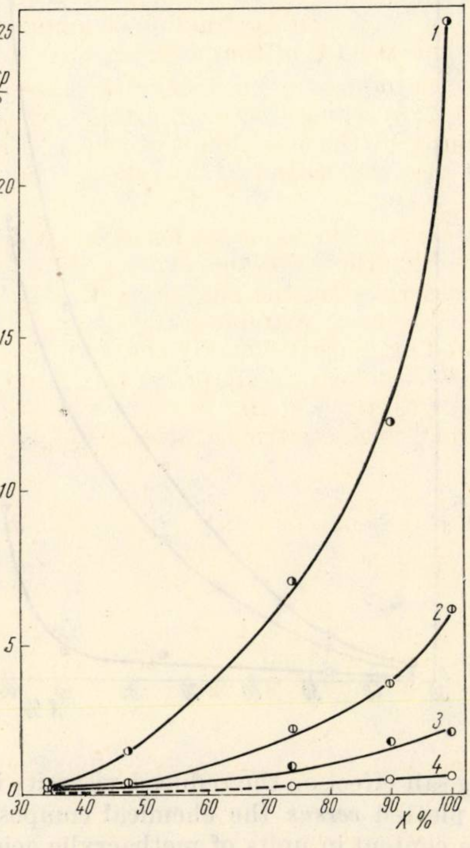
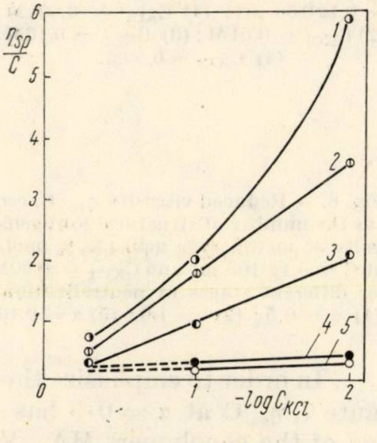


Fig. 7. — Reduced viscosity η_{sp}/C, *versus* the number of structural ionogenic units of methacrylic acid (X, % mol) at C = 0.1g/100 ml and $\alpha = 0.5$ for different concentrations of KCl: (1) $C_{KCl} = 0.00$M ; (2) $C_{KCl} = 0.01$ M ; (3) $C_{KCl} = 0.10$ M ; (4) $C_{KCl} = 0.50$ M.

Fig. 8. — Reduced viscosity η_{sp}/C, *versus* $\log C_{KCl}$ for the MA—VP copolymers: (1) PMA ; (2) MA—VP-90 ; (3) MA—VP-74 ; (4) MA—VP-47 ; 5) MA—VP-34.



As the ionization (neutralization) of the carboxyl groups takes place, in the range $0 < \alpha \leqslant 1$, a corresponding number of negative electric charges appear, making the whole neutral macromolecule turn into a macroion. Correspondingly electrostatic repulsion forces of the ionized groups appear leading to a stretching effect of the macromolecular chains from the tightly rolled helix to the coil and stick [6,7,1] form, passing all intermediate structures. These strong conformational changes reflect on η_{sp}/C during the process of viscosimetric titration (figures 1 — 5).

---

[*] Similar to $pK = f(-\log a_{KCl})$ of the potentiometric titration of polyacids.[7,3]

[6] T. N. Nektrasova, E.V. Anufrieva, A. M. Eliasievich and O. B. Ptitsyn, *Vysokomol. Soedineniya*, **5**, 313 (1965).

[7] I. Sakurada and M. Ise, *Makromol. Chem.*, **40**, 126 (1960).

The increase in η_{sp}/C which takes place up to a certain value of α, after which a decrease follows generally, as a result of partial screenings of the ionogenic groups brought about by a more or less intensive reciprocal attractions of the macroions. Consequently, the electrostatic repulsion forces decrease, leading to a decrease in the low viscosity (figures 1 — 5).

These marked conformational macromolecular changes, respectively η_{sp}/C, are evidently the more intensive, the higher the medium degree of polymerisation $\bar{n}$, the number z of ionogenic groups dissociated from a macromolecule, the degree of ionization α *, the molar fraction of ionogenic units per mer **j* unit, the **y* concentration C of the polymer, etc.

On the contrary, the salt effect produces a noticeable decrease in the reduced viscosity*** (figures 1—5, 7, 8) which can be explained by the partial screening of the ionized groups by the ion clouds of the neutral salts. Not only the counterion, [4] but also the secondary ion, have a fairly important role. [9]

Since we intend to present data of an as much as possible quantitative character on the viscosimetric titration, the function $\eta_{sp}/C = f(\alpha)$ being unknown****, the surfaces F described by the curves $\eta_{sp}/C - \alpha$ of figures 1—5 from $\alpha = 0$ to $\alpha = 1$ have been planimetered by us. The results are given in table 1 and plotted in figure 9. These surfaces F***** reflect, in a quantitative but indirect and very likely proportional way, all conformational intermediate changes from helix to coil and stick which have taken place in the process of viscosimetric titration, as

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\,\dfrac{\eta_{sp}}{C}}{C}\, d\alpha \cong F \qquad (5)$$

One notices (figures 9, 10) that as the number X of carboxyl units, respectively j^{-1} or $|\eta|$ increases, the area F does the same.

---

* $\alpha = z/Z$ in which Z is the total number of ionogenic groups of a macromolecule; $Z = \bar{n}\,.j$.

** $j^* = X/100$ or $j = 100/X$.

*** Analogy with the decreasing of pKa and especially in n of the potentiometric titration.[8]

**** No empiric solution referring to the conformational variation of ionogenic macromolecules, respectively of the η_{sp}/C, during the process of viscosimetric titration exists in literature. The function $\eta_{sp}/C = f(\alpha)$ is unknown.

***** The F area is the value of the $\eta_{sp}/C = f(\alpha)$ function's integral in the field $\alpha = 0$ to $\alpha = 1$. As we have taken an arbitrary scale of the two coordinates (1 unit η_{sp}/C = 50 mm and 1 unit α = 100 mm), this means that the measured area F is proportional to the integral of the function.

[8] H. G. Spencer, *J. Polymer Sci.*, **56**, 525 (1962).

[9] L. L. Contois and Q. A. Trementozzi, *J. Polymer Sci.*, **18**, 479 (1955).

As shown in a previous paper,[3] we have found that the F area is directly proportional to the number Z of ionogenic ionized groups in a macromolecule, the total content in ionogenic groups being Z. As the surface F has been measured from $\alpha = 0$ to $\alpha = 1$, it means that $z = Z \cdot \alpha|_0^1 = Z$. On the other hand $Z = \bar{n}.\ j^*$ and as between $|\eta|$ and $\bar{n}$ there is a direct proportionality, one can write that $z = Z \cong |\eta|\ .^{\ j^*.k}$, where k would be the proportionality constant between $|\eta|$ and $\bar{n}$. The amount $|\eta|\ .\ j^*$ has been denoted by us arbitrarily h, so that one can write :

Table 1

The planimetrated surfaces F (in cm²) described by the function $\eta_{sp}/C = f(\alpha)$ from $\alpha = 0$ to $\alpha = 1$ for different MA − VP copolymers and different KCl concentrations.

Type of copolymer	Number of structural carboxyl units X (% mol)	Concentration of C_{KCl} mol/1	Surface F cm²
MA−VP-34	34	0.00	21.0
MA−VP-47	47	0.00	56.25
MA−VP-74	74	0.00	267.5
MA−VP-90	90	0.00	448.5
PMA	100	0.00	923.0
MA−VP-34	34	0.01	12.35
MA−VP-47	47	0.01	16.25
MA−VP-74	74	0.01	95.75
MA−VP-90	90	0.01	132.5
PMA	100	0.01	222.5
MA−VP-34	34	0.10	10.7
MA−VP-47	47	0.10	11.0
MA−VP-74	74	0.10	34.75
MA−VP-90	90	0.10	64.0
PMA	100	0.10	70.0
MA−VP-34	34	0.50	—
MA−VP-47	47	0.50	—
MA−VP-74	74	0.50	10.0
MA−VP-90	90	0.50	17.5
PMA	100	0.50	26.5

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\,\frac{\eta_{sp}}{C}}{C} \cdot d\alpha \cong F = f_1\,(z) \cong f_2\,(\bar{n}\ .\ j) \cong f_3\,(h) \tag{6}$$

In the case of the polymethacrylic acid-N-vinyl-2-pyrrolidone copolymers (figure 11), the equation (6) takes the following particular forms :

$$C_{KCl} = 00.00\ M \qquad F = 971.h - 12.00 \tag{7}$$

$$C_{KCl} = 0.01\ M \qquad F = 2777.h + 2.81 \tag{8}$$

$$C_{KCl} = 0.10\ M \qquad F = 1111.h + 4.44 \tag{9}$$

$$C_{KCl} = 0.50\ M \qquad F = 230.h + 3.90 \tag{10}$$

The values of h constants are given in table 2.

From the slopes of the lines in figure 11, respectively from equations (7)—(10) one could estimate the salt effect on η_{sp}/C in the range $0 < \alpha \leqslant 1$ by performing the ratios of these slopes to that of $C_{KCl} = 0.50$ M. The values $9071/230 = 39.44$; $2777/230 = 12.07$; $1111/230 = 4.83$; $230/230 = 1$ are thus obtained.

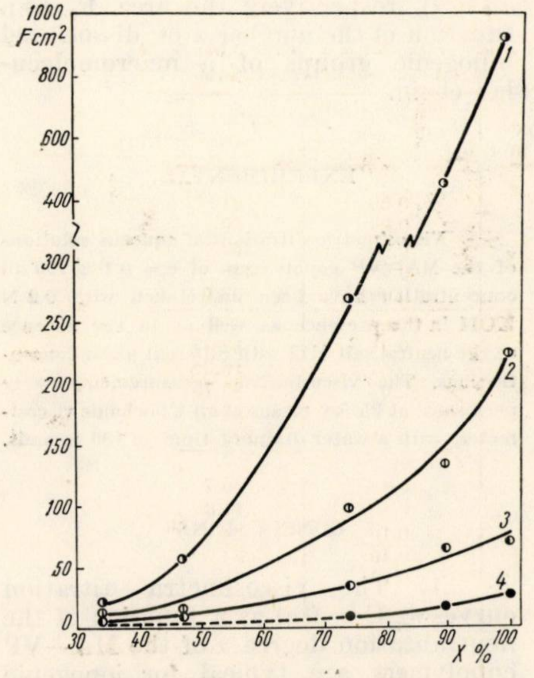


Fig. 9. — Surface F *versus* the number of structural ionogenic units of methacrylic acid (X, % mol) at different KCl concentrations : (1) $C_{KCl} = 0.00$ M ; (2) $C_{KCl} = 0.01$ M ; (3) $C_{KCl} = 0.10$ M ; (4) $C_{KCl} = 0.50$ M.

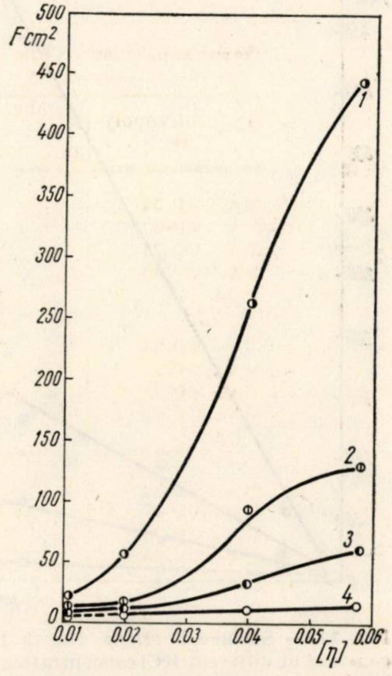


Fig. 10. — Surface F *versus* the intrinsic viscosity $|\eta|$ at different KCl concentrations : (1) $C_{KCl} = 0.00$ M ; (2) $C_{KCl} = 0.01$ M ; (3) $C_{KCl} = 0.10$ M ; (4) $C_{KCl} = 0.50$ M.

Table 2

Intrinsic viscosity $|\eta|$ and h constant of MA – VP copolymers

Type of Copolymers	Intrinsic viscositiy $\|\eta\|$	Constant *j*	Constant $h^{**}.10^2$
MA – VP-34	0.011	0.34	0.37
MA – VP-47	0.020	0.47	0.94
MA – VP-74	0.040	0.74	2.96
MA – VP-90	0.058	0.90	5.22

j = X/100

** h = $|\eta| \cdot j$ *

The fact that the linearization is possible only in a first approximation, suggests that the variation of the conformational changes helix-coil-stick in the process of viscosimetric titration, respectively the function $\eta_{sp}/C = f(\alpha)$, is complex enough, and cannot be represented by the simple form of equation (6). We have nevertheless tried, at least partly, to give the integral value of the curve $\eta_{sp}/C = f(\alpha)$, respectively the area F, as a function of the number z of dissociated ionogenic groups of a macromolecular chain.

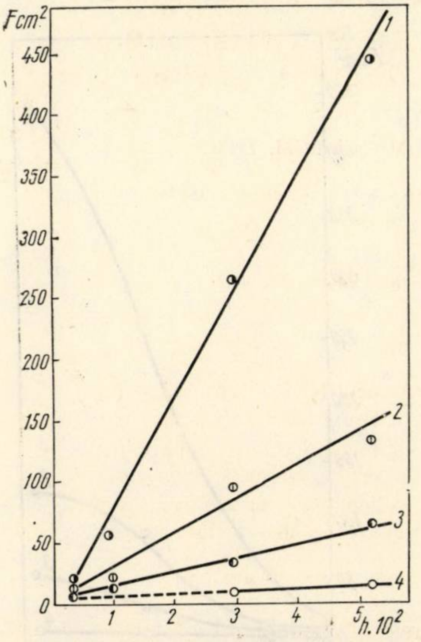


Fig. 11. — Surface F *versus* the $h.10^2$ constant at different KCl concentrations : (1) $C_{KCl} = 0.00$ M ; (2) $C_{KCl} = 0.01$ M ; (3) $C_{KCl} = 0.10$ M ; (4) $C_{KCl} = 0.50$ M.

EXPERIMENTAL

Viscosimetric titrations of aqueous solutions of the MA—VP copolymers of c = 0.1 g/100 ml concentration have been undertaken with 0.2 N KOH in the presence as well as in the absence of the neutral salt KCl with different molar concentrations. The viscosimetric measurements were performed at 25° by means of an Ubbelohde viscosimeter, with a water draining time of 180 seconds.

CONCLUSIONS

1. The viscosimetric titration curves $\eta_{sp}/C = f(\alpha)$ as a function of the neutralization degree α of the MA—VP copolymers are typical for ionogenic polymers.

2. The maximum value of η_{sp}/C depends on the number of ionogenic carboxyl groups of the macromolecular chain and on the quantity of electrolyte added.

3. The surfaces F described by the function $\eta_{sp}/C = f(\alpha)$ from $\alpha = 0$ to $\alpha = 1$, are approximately linear as against the number of ionized ionogenic carboxyl groups of the macromolecular chain.

Revue Roumaine de Chimie. **12**, 1011 – 1020 (1967)

POLYMERS WITH REACTIVE GROUPS. VI

VISCOSIMETRIC STUDIES ON THE METHACRYLIC ACID N-VINYL-2-PYRROLIDONE COPOLYMERS

I. SCONDAC, ADELHEID ROMAN and M. DIMA

Institute of Macromolecular Chemistry "P. Poni", Jassy,
Aleea Grigore Ghica Vodă, nr. 41 A

Received June 20, 1966

A viscosimetric study on the methacrylic acid N-vinyl-2-pyrrolidone copolymers has been undertaken. The A and B constants of Fuoss' equation, the intrinsic viscosity at different ionic strengths, m $|\eta|m = 0$, $|\eta|m = \infty$, $|\eta|'_m$, the Kw constant of Fikentscher's equation, and other data were determined. The extrapolation method suggested by Pals and Hermans can be satisfactorily applied to the copolymers studied by us.

In previous papers several studies on potentiometric [1] and viscosimetric titrations [2] of the methacrylic acid N-vinyl-2-pyrrolidone MA-VP) copolymers * have been undertaken.

In the present paper a viscosimetric study of the same MA-VP copolymers from the point of view of the influence of the concentration and the salting effect on the reduced viscosity $\eta_{sp}/C = f(C)$ has been made with the aim of determining certain characteristic constants of the ionogenic polymers.

RESULT AND DISCUSSIONS

In a first series of viscosimetric determinations the reduced viscosity versus the polymers concentration has been studied. The curves in figure 1, representing $\eta_{sp}/C = f(C)$, are typical curves for polyelectrolytes as described by Fuoss' [6] equation, which also shows that the MA-VP copolymers are ionogenic polymers.

$$\eta_{sp}/C = A/(1 + B\sqrt{C}) \qquad (1)$$

---

* Similar studies have previously also been made on acrylic acid N-vinyl-2-pyrrolidone copolymers. [3—5]

[1] I. Scondac, A. Roman and M. Dima, *Rev. Roumaine Chim.*, (in press).

[2] M. Dima, I. Scondac and A. Roman, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1001 (1967).

[3] M. Dima, I. Scondac and A. Roman, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 8 (1966).

[4] I. Scondac, A. Roman and M. Dima, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 10 (1966).

[5] I. Scondac, A. Roman and M. Dima, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 11 (1966).

[6] R. M. Fuoss, *J. Polymer Sci.*, **3**, 603 (1948).

Fuoss' linearization test, $C/\eta_{sp} = f(\sqrt{C})$, allows to define well enough the cases in which the polyelectrolytes observe the requirements of equation (1) (fig. 2) and the determination of the constants A and B. Thus for example, the MA-VP copolymers with a content of methacrylic acid units lower than 34% ($X \leqq 34\%$ mole) do not observe the linearization of Fuoss' test for a neutralization degree of $\alpha = 0.35$.*

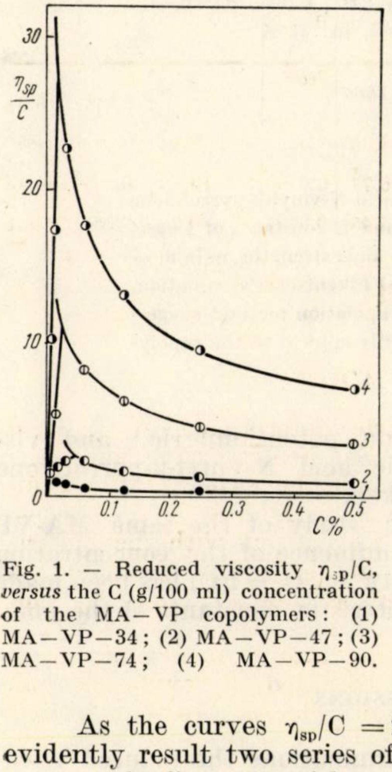


Fig. 1. — Reduced viscosity η_{sp}/C, *versus* the C (g/100 ml) concentration of the MA—VP copolymers: (1) MA—VP—34; (2) MA—VP—47; (3) MA—VP—74; (4) MA—VP—90.

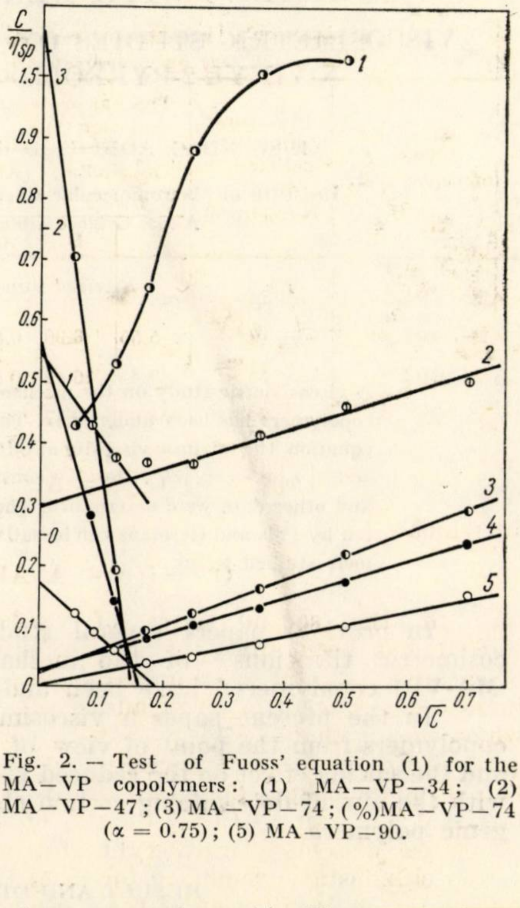


Fig. 2. — Test of Fuoss' equation (1) for the MA—VP copolymers: (1) MA—VP—34; (2) MA—VP—47; (3) MA—VP—74; (%)MA—VP—74 ($\alpha = 0.75$); (5) MA—VP—90.

As the curves $\eta_{sp}/C = f(C)$ show a maximum** (figure 1) there evidently result two series of the Fuoss' type equations:

— the first, (2), with a plus sign for the descending part of the curve $\eta_{sp}/C = f(C)$, and

— the second, (3) with a minus sign for the ascending part.***

$$\eta_{sp}/C = A/(1 + B\sqrt{C}) \tag{2}$$

$$\eta_{sp}/C = A'/(1 - B'\sqrt{C}) \tag{3}$$

---

* A similar case has also been noticed by us on copolymers acrylic acid N-vinyl-2-pyrrolidone for $X \leqq 40$.

** The same maxima have been obtained also for other ionogenic polymers by Buttler, Robins and Shooter.[7]

*** The notations A′, B′ and C* have been arbitrarily chosen by us.

[7] J. A. V. BUTLER, A. B. ROBINS and K. V. S. SHOOTER, *Proc. Roy. Soc.* London, **A 241**, 299 (1957).

The maximum value of $\eta_{sp}/C = f(C)$ and the concentration C^* at which η_{sp}/C_{max}, is set, can be determined with pretty good accuracy by a simple enough calculation* :

Table 1

A, B, respectively A′, B′ constants of Fuoss' equation (1), C^*, η_{sp}/C_{max}, intrinsic [η] and Kw of copolymers AM–VP for $\alpha = 0.35$

Type of copolymer	Structural units of methacrylic acid X (% mole)	The parameters of Fuoss' equation (1) $\eta_{sp}/C = f(C)$				C^*	η_{sp}/C_{max}	[η]	Kw
		Descending curve		Ascending curve					
		A	B	A′	B′				
AM–VP–34	34	—	—	—	—	—	—	0.011	16.94
AM–VP–47	47	5.55	6.90	0.83	4.66	0.0225	2.73	0.020	24.61
AM–VP–74	74	43.4	16.49	0.84	6.77	0.0190	13.26	0.040	36.42
AM–VP–90	90	238.0	46.17	5.65	5.45	0.0222	30.20	0.058	39.61

$$\eta_{sp}/C_{max} = A/(1 + B\sqrt{C^*}) \tag{4}$$

in which :

$$C^* = [(A - A'/AB' + A'B)]^2$$

In the second series of viscosimetric determinations, $\eta_{sp}/C = f(C)$, has been aimed at, in the presence of neutral salt's additions of different $C_{KCl}(M/1)$ concentrations. As could be expected [8,9] for an increase in concentration of added salt, the reduced viscosity decreases, which means that the $\eta_{sp}/C = f(C)$ curves flatten out with the linearization tendency of the function $\eta_{sp}/C = f(C)$ at $C_{KCl} \geqslant 0.50$ M, analogous to the nonionogenic polymers (figure 3). This can be explained by the fact that by adding KCl the density of contrary ions (the counterion K^+) clouds per dissociated carboxylic unit increases, leading to a diminishing of the electrostatic repulsion forces of the dissociated carboxylic groups. As a result, a contraction of the molecules from the stick to the coil and helix form takes place with a corresponding decrease of the reduced viscosity.

Another series of viscosimetric measurements has been performed in 0.5 M KCl solutions, in which $\eta_{sp}/C = f(C)$ is linear, aiming at determining the intrinsic viscosity $|\eta|$ by extrapolation at $C \to 0$ (figure 4), the values being given in table 1.

The function $|\eta| = f(X)$ (figure 5) shows that the medium degree $\bar{n}$ of polymerization $\bar{n}$ of the MA-VP copolymers depends not only on the copolymerization conditions, but also on the initial condition of the two monomers (methacrylic acid and N-vinyl-2-pyrrolidone).

---

* Equations (2) and (3) are equaled and solved with respect to C thus obtaining the expression of C^*, after which the latter is introduced into Fuoss' equation (1).

[8] R. M. Fuoss, G. Cathers, *J. Polymer Sci.*, **4**, 96 (1949).

[9] I. Sakurada, M. Ise, *Makromol. Chem.*, **40**, 126 (1960).

Figure 6 shows the dependence of the constant Kw of the Fikentscher's* equation function of X and respectively $[\eta]$.

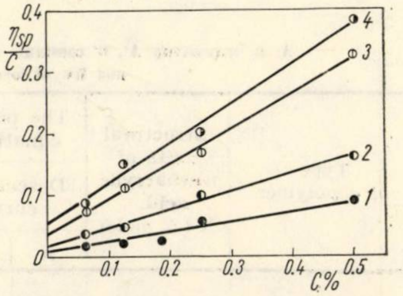


Fig. 4. — Reduced viscosity η_{sp}/C, *versus* C (g/100 ml) concentration in KCl 0.50 M, for MA—VP—copolymers : (1) MA—VP—34 ; (2) MA—VP—47 ; (3) MA—VP—74 ; (4) MA—VP—90.

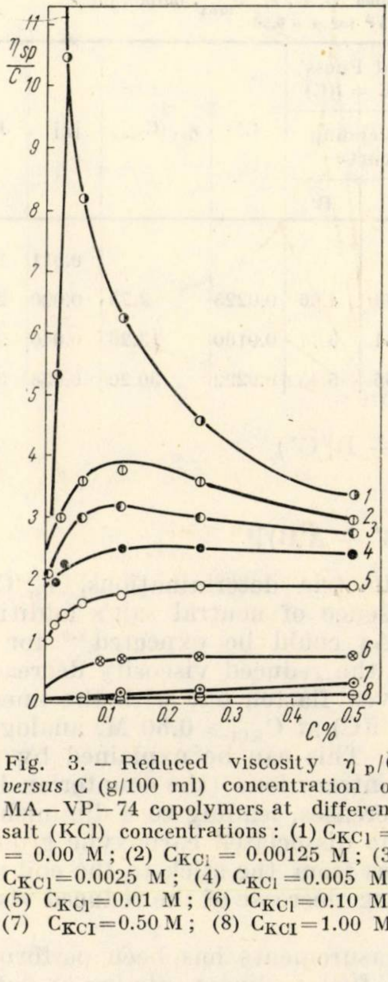


Fig. 3. — Reduced viscosity η_{sp}/C *versus* C (g/100 ml) concentration of MA—VP—74 copolymers at different salt (KCl) concentrations : (1) C_{KCl} = 0.00 M ; (2) C_{KCl} = 0.00125 M ; (3) C_{KCl} = 0.0025 M ; (4) C_{KCl} = 0.005 M ; (5) C_{KCl} = 0.01 M ; (6) C_{KCl} = 0.10 M ; (7) C_{KCl} = 0.50 M ; (8) C_{KCl} = 1.00 M.

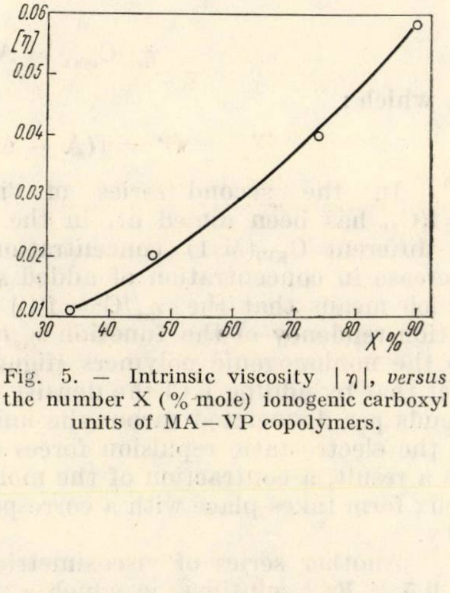


Fig. 5. — Intrinsic viscosity $|\eta|$, *versus* the number X (% mole) ionogenic carboxyl units of MA—VP copolymers.

In another series of viscosimetric measurements Pals and Hermans [10] extrapolation method, employed and discussed also by other authors, [9,11] has been used thus permitting the obtainment of certain linear relationships for the study of ionogenic polymers. In our study on the MA-VP copolymers, linear relationships between $\eta_{sp}/(C)$ and C have been obtained (figures 7—10). For each polymer separately, a family of lines which can be represented by a single general equation of the following form (5) are obtained :

---

* $\log \eta_{rel}/C = 75\ K^2(1 + 1.5\ K.C) + K$

[10] D. Pals, T. Hermans, *Rec. Trav. chim.* **71**, 433 (1952).

[11] A. Oth, *Bul. Soc. chim. belge*, **63**, 393 (1954).

$$\eta_{sp}/C = |\eta|_m + K|\eta|_m^2 \cdot C \qquad (5)$$

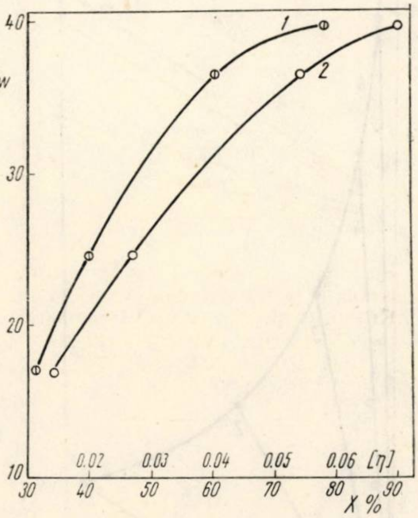


Fig. 6. — Kw quantity (Fikentscher's equation), *versus* the intrinsic viscosity $|\eta|$ of MA—VP copolymers (1), and the Kw quantity (Fikentscher's equation) *versus* the number X (% mole) of ionogenic carboxyl units of MA—VP copolymers.

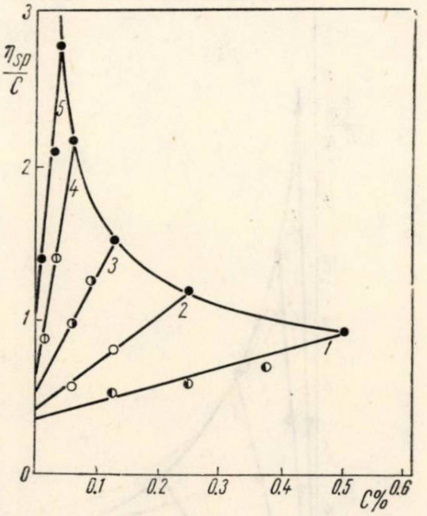


Fig. 7. — Reduced viscosity η_{sp}/C, *versus* the C (g/100 ml) concentration of the MA—VP—47 copolymer, $\alpha = 0.35$ at constant KCl concentrations : (1) $C_{KCl} = 0.01763$ M ; (2) $C_{KCl} = 0.00881$ M ; (3) $C_{KCl} = 0.00440$ M ; (4) $C_{KCl} = 0.00220$ M.

in which the constant K is proportional to $1/\sqrt{m}$ (table 2). For the studied MA-VP copolymers and for a given degree of neutralization, the equation (5) takes the following particular form : for $\alpha = 0.35$:

$$\text{MA—VP—47} \quad \eta_{sp}/C = |\eta|_m + \frac{1.777}{\sqrt{m}} \cdot |\eta|_m^2 \cdot C \qquad (6)$$

$$\text{MA—VP—74} \quad \eta_{sp}/C = |\eta|_m + \frac{4.21}{\sqrt{m}} \cdot |\eta|_m^2 \cdot C \qquad (7)$$

$$\text{MA—VP—90} \quad \eta_{sp}/C = |\eta|_m + \frac{0.256}{\sqrt{m}} \cdot |\eta|_m^2 \cdot C \qquad (8)$$

for $\alpha = 0.75$:

$$\text{MA—VP—74} \quad \eta_{sp}/C = |\eta|_m + \frac{3.64}{\sqrt{m}} \cdot |\eta|_m^2 \cdot C \qquad (9)$$

Another characteristic quantity of the ionogenic polymers is the intrinsic viscosity at infinite ionic strength $|\eta|m = \infty$. We can determine this number by extrapolating graphically or mathematically the line

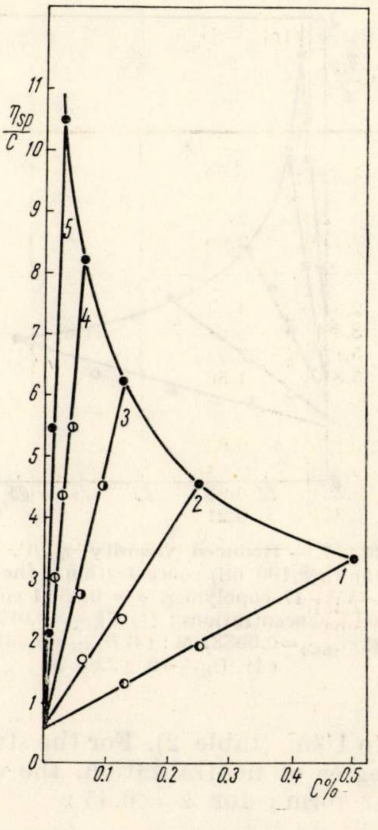


Fig. 8. – Reduced viscosity η_{sp}/C, *versus* C (g/100 ml) concentration of the MA–VP–74, $\alpha = 0.35$ at constant KCl concentrations: (1) $C_{KCl} = 0.01891$ M; (2) $C_{KCl} = 0.00945$ M; (3) $C_{KCl} = 0.00472$ M; (4) $C_{KCl} = 0.00236$ M.

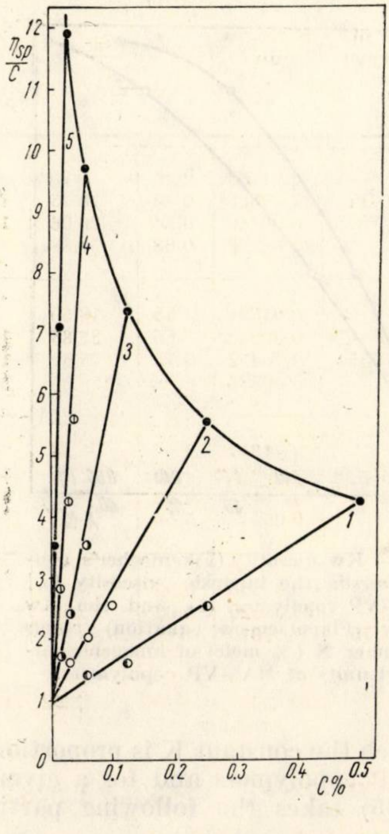


Fig. 9. – Reduced viscosity η_{sp}/C, *versus* the C (g/100 ml) concentration of the MA–VP–74 copolymer, $\alpha = 0.75$ at constant KCl concentrations: (1) $C_{KCl} = 0.0405$ M; (2) $C_{KCl} = 0.0202$ M; (3) $C_{KCl} = 0.01013$ M; (4) $C_{KCl} = 0.0506$ M.

$|\eta|_m = f(1/\sqrt{m})$ in the case of $1/\sqrt{m} \to 0$ (figure 11). For the MA–VP copolymers the equation $|\eta|_m = f(1/m)$ (figure 11) becomes:

for $\alpha = 0.35$:

$$\text{MA–VP–47} \quad |\eta|_m = 0.18 + 0.0236.1/\sqrt{m} \tag{10}$$

$$\text{MA–VP–74} \quad |\eta|_m = 0.32 + 0.0307.1/\sqrt{m} \tag{11}$$

Table 2

Constants $|\eta|m = 0$, $|\eta|m = \infty$ of Fuoss' equation (15) for the MA−VP copolymers

Type of copolymer	$K^{+} = m$ equiv./1	$[\eta]_m$	$\frac{1}{[\eta]n^2}$ x $\frac{d\frac{\eta_{sp}}{C}}{dC}$	$1/\sqrt{m}$	$k/\sqrt{m}$	$([\eta]_m - [\eta]m = \infty)^{-1}$	$[\eta]m = 0$	$[\eta]m = \infty$
MA−VP−47	0.01763	0.36	9.41	7.54	1.248	5.55		
α = 0.35	0.00881	0.42	18.13	10.75	1.700	4.16	8.93	0.18
	0.00440	0.54	26.06	15.08	1.727	2.77	—	—
	0.00220	0.68	51.88	21.32	2.433	2.00		
	0.01891	0.55	18.50	7.27	2.540	4.34	—	—
MA−VP−74	0.00945	0.65	37.85	10.31	3.660	3.03	11.62	0.32
α = 0.35	0.00472	0.75	75.52	14.59	5.170	2.32		
	0.00236	0.96	122.06	20.87	5.840	1.56		
	0.01977	2.50	1.28	7.12	0.179	0.63		
MA−VP−90	0.00988	3.15	2.41	10.11	0.238	0.44	43.47	0.92
α = 0,35	0.00494	4.10	4.21	14.28	0.294	0.31		
	0.00247	5.50	6.43	20.44	0.314	0.21		
	0.04050	0.97	8.17	4.97	1.640	4.76		
MA−VP−74	0.02020	1.02	16.62	7.03	2.361	3.84	1.37	0.76
α = 0,75	0.01010	1.10	40.49	9.96	4.065	2.94		
	0.00500	1.20	91.93	14.14	6.499	2.27		

$$\text{MA-VP-90}\ |\eta|_m = 0.92 + 0.220.1/\sqrt{m} \tag{12}$$

for $\alpha = 0.75$

$$\text{MA-VP-74}\ |\eta|_m = 0.82 + 0.0283.1/\sqrt{m} \tag{13}$$

or generally :

$$|\eta|_m = |\eta|m = \infty + k.1/\sqrt{m} \tag{14}$$

The K constant in equation (14) is approximately proportional to the degree of neutralization (K/α) (table 3).

Table 3

K and $[\eta]_m = \infty$ constants of equation (14) for the MA−VP copolymers

Type of copolymers	Degree of neutralization α	$[\eta]m = \infty$	K	K/α
MA−VP−47	0.35	0.18	0.0236	0.0674
MA−VP−74	0.35	0.32	0.0307	0.0877
MA−VP−90	0.35	0.92	0.2200	0.6380
MA−VP−74	0.75	0.76	0.0333	0.0444

The quantity $[\eta]_m$ can also be determined through extrapolation at nil ionic strength by means of Fuoss' relationship (15):

$$|\eta|_m = |\eta|m=\infty + \frac{|\eta|m=0 - |\eta|m=\infty}{1 + B.\sqrt{m}} \tag{15}$$

The calculation of $\eta_m = 0$ of the equation (15) can be achieved by graphic or mathematic extrapolation of the lines $(|\eta|_m - |\eta|m=\infty)^{-1} = f(\sqrt{m})$ for $m \rightarrow 0$. (figure 12, table 2).

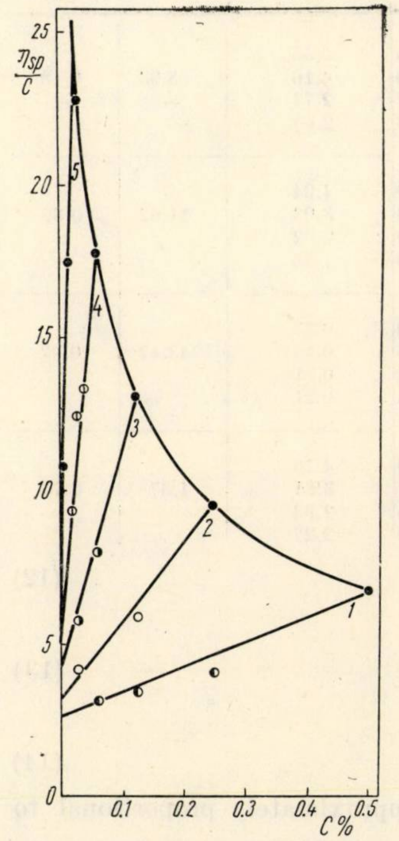


Fig. 10. — Reduced viscosity η_{sp}/C, *versus* C (g/100 ml) concentration of the MA—VP—90 copolymer, $\alpha = 0.35$, at constant KCl concentrations: (1) $C_{KCl} = 0.01977$ M; (2) $C_{KCl} = 0.00988$ M; (3) $C_{KCl} = 0.00494$ M; (4) $C_{KCl} = 0.00247$ M.

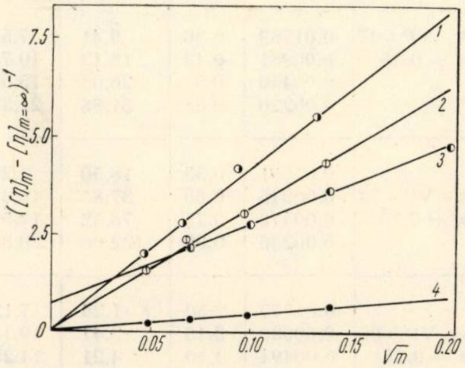


Fig. 11. — Intrinsic viscosity $|\eta|_m$ *versus* the m concentration in KCl, for the MA—VP copolymers: (1) MA—VP—47, $\alpha = 0.35$; (2) MA—VP—74, $\alpha = 0.35$; (3) MA—VP—74, $\alpha = 0.75$; (4) MA—VP—90, $\alpha = 0.35$.

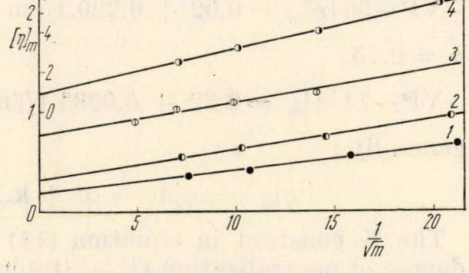


Fig. 12. — The quantity $(|\eta|_m - |\eta|m=\infty)^{-1}$ *versus* the m concentration in KCl, for the MA — VP copolymers: (1) MA—VP—47, $\alpha = 0.35$: (2) MA—VP—74, $\alpha = 0.35$; 3) MA VP—74, $\alpha = 0.75$; (4) MA—VP—90, $\alpha = 0.35$.

In the present case, Fuoss' general equation (15) takes the following particular form:

for $\alpha = 0.35$:

$$\text{MA—VP—47} \quad |\eta|_m = 0.18 + \frac{8.93 - 0.18}{1 + 362.1.\sqrt{m}} \tag{16}$$

$$\text{MA-VP-74} \qquad |\eta|_m = 0.32 + \frac{11.62 - 0.32}{1 + 357.4.\sqrt{m}} \tag{17}$$

$$\text{MA-VP-90} \qquad |\eta|_m = 0.92 + \frac{43.47 - 0.92}{1 + 197.3\sqrt{m}} \tag{18}$$

for $\alpha = 0.75$

$$\text{MA-VP-74} \qquad |\eta|_m = 0.82 + \frac{1.372 - 0.82}{1 + 28.07.\sqrt{m}} \tag{19}$$

It may be noticed that the relationships (16–19) respectively (14) lead to relationships (10–13) respectively (14) when $m \rightarrow \infty$. Indeed, in this case we obtain:

for $\alpha = 0.35$:

$$\text{MA-VP-47} \qquad K = 8.93/362.1 = 0.0246 \tag{20}$$

$$\text{MA-VP-74} \qquad K = 11.62/357.4 = 0.0325 \tag{21}$$

$$\text{MA-VP-90} \qquad K = 43.47/197.3 = 0.2203 \tag{22}$$

for $\alpha = 0.75$

$$\text{MA-VP-74} \qquad K = 1.373/28.07 = 0.0489 \tag{23}$$

or in general:

$$K = \frac{|\eta|m=0}{B} \tag{24}$$

We underline the fact that our viscosimetric measurements achieved on the MA–VP copolymers verify with pretty good accuracy Pals' and Hermans linearization method as well as Fuoss' equations (1) and (15).

EXPERIMENTAL

Viscosimetric measurements were performed by means of the Ubbelohde viscosimeter at 25° with a draining time for water of 180 sec.

In Pals and Hermans method, also used by Oth, one starts from aqueous polymer solutions (minimum ionic strength) of C(g/100 ml) concentration, which is diluted with a neutral salt solution (Me X) of a $m = \alpha.C. \frac{10}{M}$ (M = molecular weight of the mer). The value m represents the equivalent concentration in Me^+ ions, calculated in such a way as to ensure a constant concentration of Me^+ ions surrounding the macroion. In the case of the MA–VP copolymers, KCl has been employed, and polymers submitting to the linearization test have been used for the study.

CONCLUSIONS

The viscosimetric studies of the MA–VP copolymers have led to following conclusions :

1. The reduced viscosity η_{sp}/C, observes the linearization test of Fuoss' equation (1) only for the MA–VP copolymers containing a number of ionogenic carboxylic groups higher than 34 ($X \geqslant 34$).

2. The MA–VP copolymers are well suited for the extrapolation method suggested by Pals and Hermans for the obtainment of linear relationships in the study of ionogenic polymers.

3. Certain characteristic constants as the intrinsic viscosity at $m = m$, $m = 0$, $m = \infty$, or $|\eta|_m$, $|\eta| m = 0' |\eta| m = \infty$, ionic strength and the Kw Fikentscher constant, have been determined.

4. The experimental data verify well enough Fuoss' empiric relationships (1) and (15).

5. An equation permitting the calculation of the maximum value of the reduced viscosity η_{sp}/C_{max} has been deduced.

RECTIFICATION

In the paper "Polymers with reactive groups. II." by I. Scondac, A. Roman and M. Dima, published in n⁰ 10/1966 , the following relations should read :

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)}{c} \cdot d\alpha \cong F = f(\eta) = f_1(\overline{n}) \qquad (11)$$

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)}{c} d\alpha \cong F = f(h) = f_1(z) \qquad (16)$$

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1021 – 1027 (1967)

POLY(1,3,4-OXADIAZOLES) BY THE POLYCONDENSATION REACTION BETWEEN DIHYDRAZIDES AND DIIMIDATE DIHYDROCHLORIDES *

GEORGETA CARACULACU, LEONIA STOICESCU-CRIVETZ and I. ZUGRĂVESCU
Institute of Macromolecular Chemistry "P. Poni", Academy of the Socialist Republic of Romania, Jassy, Aleea Grigore Ghica Vodă nr. 41A

Received January 17, 1967

Several poly(1,3,4-oxadiazoles) and poly(1,3,4-oxadiazole)-amides have been prepared by the polycondensation reaction of diimidate dihydrochlorides with amides and aliphatic dihydrazides. The polycondensation was carried out in pyridine at 110° and N-methylpyrrolidone at 160–170°. The resulting polyoxadiazoles have been characterized by microanalysis, inherent viscosities and IR absorption spectra. Such polymers are thermally and oxidatively stable and decompose between 300–350°.

INTRODUCTION

In a previous paper [1] we reported the preparation of poly(1,3,4-oxadiazole)-amides by a thermal cyclodehydration reaction of polyhydrazide-polyamides. These polymers showed high thermal stability owing to the aromatic units present in the macromolecular chain.

As a sequel, several new polyoxadiazoles have been prepared according to Weidinger and Kranz's condensation [2] between hydrazides and imidate hydrochlorides.

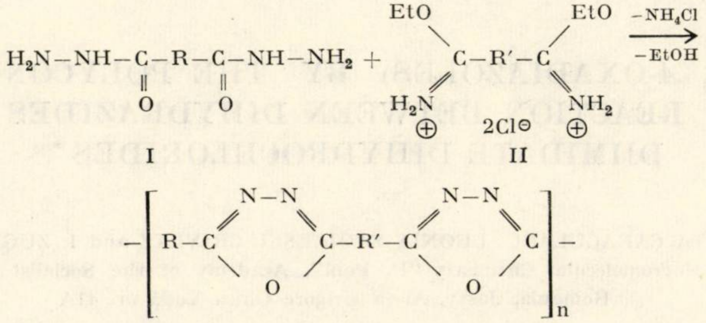
The process described here has the merit that these polymers can be prepared in one step from simple derivatives in the following manner :

---

* The present paper as well as the contribution headed "Polyacylamidrazones and poly(1,2,4-triazoles) by the reaction between diimidates and dihydrazides" by Georgeta Caraculacu and I. Zugrăvescu published in *Revue Roumaine de Chimie*, 3, 291 (1967), were presented at the Third National Chemistry Conference, Timişoara, June 27–30, 1966.

[1] L. Stoicescu-Crivetz, G. Caraculacu and I. Zugrăvescu, International Symposium IUPAC, Prague, 1965, Preprint 277.

[2] H. Weidinger and J. Kranz, *Chem. Ber.*, 96, 1094 (1963).



III

Ia $R = -(CH_2)_2-$ Ic $R = -CPh_2-NH-CO-(CH_2)_4-CO-NH-CPh_2-$

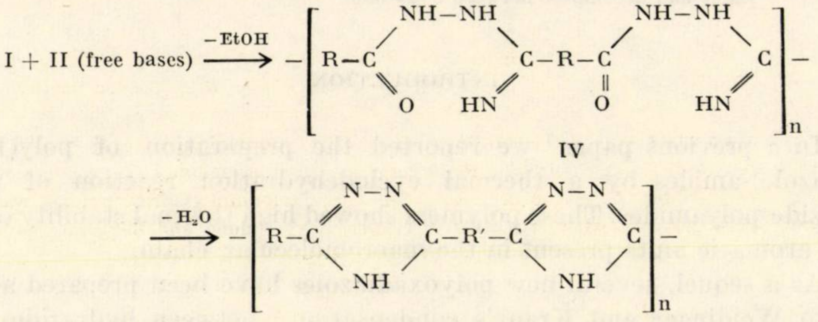
Ib $R = -(CH_2)_8-$ Id $R = -CPh_2-NH-CO-C_6H_4-CO-NH-CPh_2-$

IIe $R' = -C_6H_4-p$

IIf $R' = -(CH_2)_4-$

By the polycondensation reaction of dihydrazides Ia, Ib with diimidate dihydrochlorides IIe and IIf the polymers IIIae, IIIbe and IIIbf are obtained. By the polycondensation reaction of dihydrazide-amides Ic and Id with diimidates IIe, the polymers IIIce and IIIde are obtained.

In the same conditions, by the polycondensation reaction of diimidates, as free bases, the polyacylamidrazones IV are formed. These polymers can be converted [3] into poly(1,2,4-triazoles)V :



V

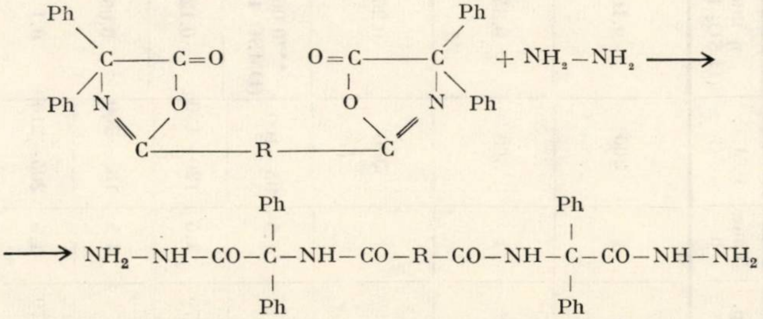
In this way polyacylamidrazones IVae, IVbe and IVbf have been synthesized. These polymers have been converted into poly(1,2,4-triazoles) Vae, Vbe and Vbf.

MATERIALS

Dihydrazides : Dihydrazides Ia and Ib have been prepared from the diethyl-esters of the corresponding dicarboxylic acids and hydrazine hydrate. They were purified by recrystallization from water-ethanol solution. The dihydrazides Ic and Id were prepared by opening the oxazolonic ring[1] with hydrazine:

---

[3] G. Caraculacu and I. Zugrăvescu, *Revue Roumaine de Chimie*, **12**, 291 (1967).



Diethyliminoadipate IIf and diethyliminoterephtalate dihydrochlorides IIe were prepared by known methods.[4]

The solvents pyridine or N-methylpyrrolidone were dried by boiling with 4,4′-dibenzyldiisocyanate to remove traces of water and active hydrogen compounds then purified by distillation under reduced pressure and kept in anhydrous conditions in nitrogen atmosphere.

Polymer melt temperature (PMT) and inherent viscosities (η inh) were determined by methods of polymer characterization as recommended by Sorenson and Campbell.[5]

The thermogravimetric analyses were carried out on a thermogravimetric balance Ugine Eyraud and the resulted curves are reproduced in figures 1,2.

The infrared absorption spectra were recorded with UNICAM SP–200 spectrophotometer in KBr pellets.

THE POLYCONDENSATION REACTION

The solvent pyridine or N-methylpyrrolidone was added to equimolar amounts of dihydrazides and diimidate dihydrochlorides. This mixture was stirred with gradual heating which was continued at 160–170° in N-methylpyrrolidone for 3 hr or at 110° in pyridine for 1 hr. In about 10 minutes a white solid was separated. The insoluble ammonium chloride formed in this reaction was removed by filtration and the ammonium chloride included in the polymer mass was extracted with water for 40–50 hr. The amount of ammonium chloride isolated was 92% of the theoretical quantity when we utilized N-methylpyrrolidone and 89% in pyridine as solvent.

RESULTS AND DISCUSSION

In this reaction we observed that the addition order of monomer has a great importance. By dissolution of diimidates in pyridine followed by the addition of dihydrazides, polymers with very low viscosities are formed (η inh $= 0.05$); when both monomers were simultaneously added to pyridine, polymers with inherent viscosities ranging from 0.16–0.35 have been obtained.

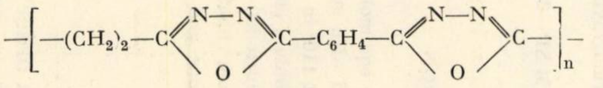
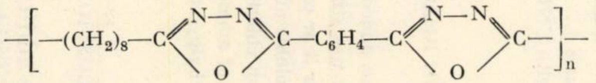
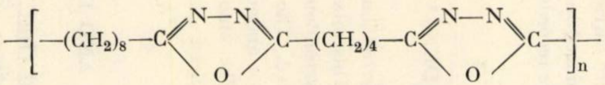
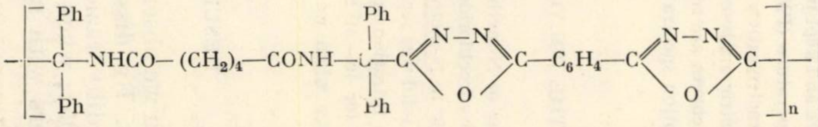
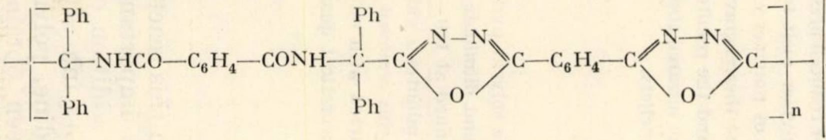
---

[4] E. C. Taylor, O. Vogel and C. C. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2442 (1959).

[5] W. R. Sorenson and T. W. Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", Interscience, New York, 1961, p. 33.

Table 1

Poly(1,3,4 – oxadiazoles)

Polymer	Repeating unit	Sol-vent	Temp. °C	Time h	P.M.T. °C	η inh (H_2SO_4 1 %)
IIIae		Py*	100	1	300	0.16
IIIbe		Py	100	1	300	0.35
IIIbf		Py	100	1	300	0.26
IIIce		Py	110	1.5	95 – 100	***0.06 (DMSO 1 %)
		NMP**	160 – 70	1.5	120 – 130	0.12
IIIde		Py	110	1.5	185 – 200	0.05
		NMP	160 – 70	1.5	205 – 210	0.1

* Py = Pyridine
** NMP = N-methylpyrrolidone
*** DMSO = Dimethylsulphoxide

In order to explain this behaviour we verified the reaction of each partner of reaction with the solvent. In contrast to the behaviour of dihydrazides, the diimidate dihydrochlorides reacted under the same conditions with pyridine at room temperature. On treating ethylphenylacetimidate hydrochloride with pyridine, an intermediate product was formed, which, by addition of water is converted into a crystalline product. Spectral and analytical determinations showed this product to be phenylacetamide. Several experimental investigations indicated in the literature provide support for this reaction. It was claimed by Eschweiler[6] that amides arose, when the free bases of imidates were shaken with water. Rule[7] has since shown these compounds to be amidine salts. The identification of our compound as an amide derivative is in accordance with Eschweiler's presumption.

The polycondensation reaction of the dihydrazides Ic and Id with diimidates in pyridine gives polymers with very low viscosities (0.04 – 0.05). This may be accounted for by the smaller reactivity of dihydrazide amides as compared to other hydrazides. (This is due to the assistance of phenylic groups present in the dihydrazides Ic, Id). The competitive reaction of diimidates transformation under the action of pyridine proceeds with a higher rate than the polycondensation reaction. With the same dihydrazides Ic, Id using N-methylpyrrolidone as a solvent we obtained polymers with inherent viscosities 0.1 – 0.12.

Table 1 reports the data of experimental conditions.

The data summarizing the properties of polyoxadiazoles are reported in table 2.

Table 2

Characterization of poly(1,3,4-oxadiazoles)

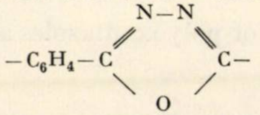
Polymer	Formula	Analysis N%		Loss in weight %	
		Calc.	Found	300°C	400°C (dec.)
IIIae	$C_{12}H_{18}N_4O_2$	23.19	22.12	8	28.8
IIIbe	$C_{18}H_{20}N_4O_2$	17.26	19.05	8	29.2
IIIbf	$C_{42}H_{34}N_6O_4$	18.42	18.85	17	57.2
IIIce	$C_{42}H_{34}N_6O_4$	12.40	13.41	11.3	74.0
IIIde	$C_{44}H_{30}N_6O_4$	11.89	12.12	11.9	67.5

The polymers are soluble only in sulphuric acid and ethylene carbonate; in *m*-cresol, formic acid and hexamethylphosphoramide they swell. The polymer melt temperatures ranged from 300 to 400°.

---

[6] W. Eschweiler, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **30**, 998 (1897).

[7] H. G. Rule, *J. Chem. Soc.*, **113**, 3 (1918).

The polyoxadiazoles were tested for their stability in the standard thermogravimetric procedure and the results are given in figure 1. Both simple and amide-polyoxadiazoles showed similar curves. For polyoxadiazoles IIIae and IIIbe where the macromolecular chain contains systems such  the upper limit stability appears to be between 350–450° in air. The increase of the number of methylene groups from 2 (IIIae) to 8 (IIIbe) gives no modification in the thermal stability of the polymer IIIbe. The weight loss for both polymers IIIae and IIIbe is about 8% of the initial weight at 300°. They begin to decompose about 400°. The —CO—NH—groups present in the polyoxadiazoles IIIce and IIIde decrease the thermal stability: the weight loss at 300° is about 11.3–11.9%.

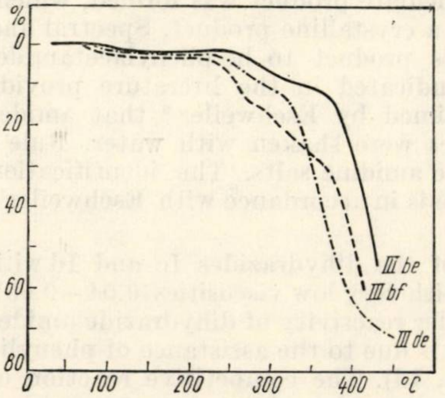


Fig. 1. — Programmed thermogravimetric analysis of polyoxadiazoles.

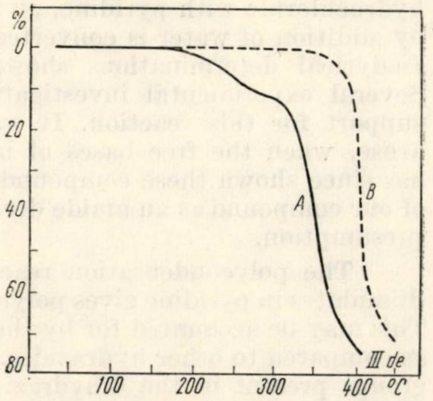
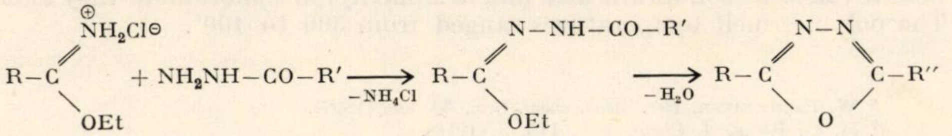


Fig. 2. — Thermogravimetric behaviour of polyoxadiazole IIIde: curve A, before heating; curve B, after 1 hr reheating.

The thermogravimetric behaviour of polyoxadiazole IIIbf reflects the presence of thermally unstable $-CH_2-CH_2-$ linkages between oxadiazolic rings in the polymeric chain; the weight loss at 300° is 17% and it begins to decompose rapidly at 350° in air.

The thermogravimetric behaviour of the polyoxadiazole-amides is somewhat more complex than that of the other polyoxadiazoles. It can be noted that the first step in thermogravimetric curves (figure 2) occurs between 200–260° probably owing to a subsequent cyclization that may be represented by the following equation:



By a reheating of amidic polymers at 260° for 1 hr *in vacuum*, the cyclization is entirely achieved and the thermal stability is increased till 350° (figure 2, curves A and B).

Strong acids, such as sulphuric acid, dissolved but simultaneously degraded the aliphatic and amidic polyoxadiazoles. The aromatic polyoxadiazoles are not degraded.

All the IR spectra of the polymers prepared were in agreement with those of the model compound 2,5-dipropyl-(1,3,4—oxadiazole)[8] and with other polyoxadiazoles described by H. Frazer[9]. Common to all these polyoxadiazole spectra were absorptions at 1560—1430 cm^{-1} characteristic to —C=N— groups, and 1030—1000 cm^{-1} and 970 cm^{-1} characteristic to the oxadiazolic ring.

The authors gratefully acknowledge Mr. M. Bostan's valuable help in obtaining the TGA curves.

---

[8] T. Unishi and M. Hasegawa, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3191 (1963).

[9] A. H. Frazer, W. Sweeny and F. T. Wallenberger, *J. Polymer Sci.*, **A2**, 1157 (1964).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1029 – 1032 (1967)

RELATIVE POLARITY OF RETRODEHYDRO- AND 3,4-DEHYDROCAROTENOIDS

ELENA NICOARĂ, MARIA ŞUTEU and C. BODEA

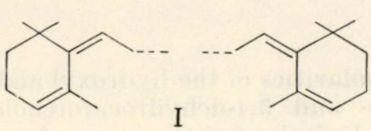
Institute of Agronomy, Cluj, str. Mănăştur nr. 3

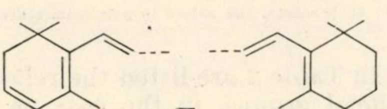
Received February 8, 1967

The relative polarity of dehydrocarotenoids with hydroxyl and keto groups, determined by the Krinsky partition method, is enhanced relatively to the corresponding β-type carotenoids. This increase in the relative polarity is more intense for 3,4-dehydrocarotenoids than for retrodehydrocarotenoids. The relative polarity variation, after reduction of keto-dehydrocarotenoids and dehydration of keto-hydroxy-compounds, is discussed.

The spectrophotometric determination of the partition coefficient according to Petracek's and Zechmeister's method,[1] commonly used for the characterization of carotenoids, was applied by Krinsky [2] in order to establish the relative polarity of hydroxy-, keto- and epoxy-carotenoids of β-type. The relative polarity of the non-allylic hydroxyl group has served as unit of the scale.

Since when the relative polarity is known it can be used not only for the characterization of carotenoids but also to the elucidation of the structure, we have investigated the influence of the lengthening of the polyenic system on the polarity of hydroxyl and keto groups. Both retrodehydro- (I) and 3,4-dehydro-(II)-carotenoids derived from the β-type skeleton were studied.


I


II

To this purpose, a series of six natural and semisynthetical dehydrocarotenoids with one or two hydroxyl and keto groups were prepared, for which the partition coefficients, in the solvent system petroleum ether and aqueous methanol of various concentrations, were determined. From the M_{50} value, i.e. the percentage methanol required in order to yield a partition coefficient of 50:50, and by the linear relationship given by

---

[1] F. J. Petracek and L. Zechmeister, *Analyt. Chem.*, **28**, 1484 (1956).

[2] N. I. Krinsky, *Analyt. Biochem.*, **6**, 293 (1963).

N. I. Krinsky, the relative polarity of different dehydrocarotenoids was established.

The M_{50} value and the relative polarity of the dehydrocarotenoids investigated, as well as that of the β-type carotenoids used as control, were listed in table 1 together with the species and number of the functional groups.

It was established that both hydroxyl and keto groups have an increased relative polarity in the case of dehydrocarotenoids, as compared to the β-type carotenoids, as a result of the lengthening of the polyenic system. It may also be observed that the influence of the 3,4-dehydropolyenic system is more intense than that of the retrodehydro type.

Table 1

Relative polarity, M_{50} value, and functional groups of various dehydrocarotenoids

No	Pigment	Functional groups		M_{50}^{*}	Polarity
		Allylic OH	Keto		
	Retrodehydrocarotenoids				
1	Eschscholtzxanthin	2	—	79.5	2.02
2	Eschscholtzxanthone	1	1	82.5 (83)	1.86
3	Rhodoxanthin	—	2	86 (87)	1.76
4	3′-keto-retro-bis-dehydro-carotene	—	1	98 (99)	1.3
	3,4-Dehydrocarotenoids				
5	4′-Hydroxy-3,4-dehydro-β-carotene	1	—	98.5	1.27
6	4′-keto-3,4-dehydro-β-carotene	—	1	100.5 (101.5)	1.2
	β-Type carotenoids				
7	4-Hydroxy-4′-keto-β-carotene	1	1	91.5	1.55
8	Canthaxanthin	—	2	94.2	1.44
9	Zeaxanthin	Non-allylic 2	—	80.2	1.98

* In brackets, the values in petroleum ether

In Table 2 are listed the relative polarities of the hydroxyl and keto-functional groups, in the case of retro- and 3,4-dehydrocarotenoids, as well as the values established by N.I. Krinsky for the same functional groups substituted on the β-carotene skeleton.

For the various dehydro-polyenic systems, the increase in the polarity of the keto group is more intense than that of the allylic hydroxyl.

The relative polarity determinations can be also used in observing the chemical reactions. As N. I. Krinsky has shown, [3] the reduction with KBH_4 of a β-type keto-carotenoid is accompanied by a relative polarity ncrease of 0.17. Following in table 2 the difference between the relative

---

[3] N. I. Krinsky, *Comp. Biochem. Physiol.*, **16**, 181 (1965).

Table 2

The relative polarity of allylic hydroxyl and conjugated keto groups for various polyenic systems

Polyenic system	Allylic OH	C=O
Retro-dehydrocarotene	1.01	0.88
Retro-bis-dehydrocarotene	—	1.3
3,4-Dehydro-β-carotene	1.27	1.2
β-Carotene [2,3]	0.89	0.70

polarity of keto and hydroxyl groups, a difference of 0.13 may be noticed for pigments with retrodehydro-system, and only a difference of 0.7 for those with 3,4-dehydro-system, this being caused by the already mentioned fact that the lengthening of the polyenic system, especially of 3,4-dehydro-, produces a marked increase in the keto group polarity.

Owing to the formation of dehydrocarotenoids under the conditions of the allylic test,[4] and to the fact that the course of reaction is followed by the partition change of the pigment, we considered that it might be of interest to discuss the dehydration of keto-hydroxy-carotenoids. Thus the dehydration of 4-hydroxy-4′-keto-β-carotene gives 4′-keto-3,4-dehydro-β-carotene, the reaction being accompanied by a decrease in the polarity by 0.35 instead of 0.89, polarity corresponding to the eliminated hydroxyl, whereas in the case of eschscholtzxanthone dehydration 3′-keto-retro-bis-dehydrocarotene results, the decrease in the polarity being 0.56 instead of 1.01. These differences are due to the increase in keto group polarity as a result of the polyenic system lengthening and consequently the decrease in the polarity caused by the hydroxyl elimination is partially compensated.

The more and more comprehensive data on the relative polarity of carotenoids enlarges the possibility of investigation, especially that of minor keto and keto-hydroxy-carotenoids, the identification of which is rather difficult in nature.

EXPERIMENTAL

Preparation of carotenoids. The bulk of carotenoids studied were obtained by partial synthesis. In order to prepare 4′-keto-3,4-dehydrocarotene and canthaxanthin we resorted to the action of tetralinhydroperoxide on β-carotene, [5] whereas by their reduction with KBH_4, 4′-hydroxy-3,4-dehydro-β-carotene respectively 4-hydroxy-4′-keto-β-carotene were prepared. Rhodoxanthin and zeaxanthin were isolated from vegetal sources; the former from *Taxus baccata* fruit and the latter from *Physalis alkekengi* calices. Eschscholtzxanthin and eschscholtzxanthone were prepared by reducing rhodoxanthin with KBH_4, and by eschscholtzxanthone dehydration 3′-keto-retro-bis-dehydrocarotene was obtained. [6]

The carotenoids thus prepared were purified by repeated chromatography and then crystallized.

Relative polarity determination by the Krinsky method (*2*). *Solvents and apparatus.* The solvents used were petroleum ether *p.a.* (30–60°) and methanol *p.a.* freshly distilled, from which a large scale of various aqueous solutions ranging from 70 to 98% methanol were prepared. Quantitative partition coefficients were measured with the Zeiss-Jena Universal spectrophotometer VSU−1.

---

[4] F. J. Petracek and L. Zechmeister, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1427 (1956).

[5] C. Bodea, E. Nicoară and V. Tămaş, *Liebigs Ann. Chem.*, **627**, 237 (1959).

[6] C. Bodea, E. Nicoară and T. Salontai, *Rev. Roumaine Biochim.*, **9**, 517 (1964).

M_{50} value determination. The equilibration of the solvents and the partition coefficient determinations were carried out according to the indications given by the author. Since the

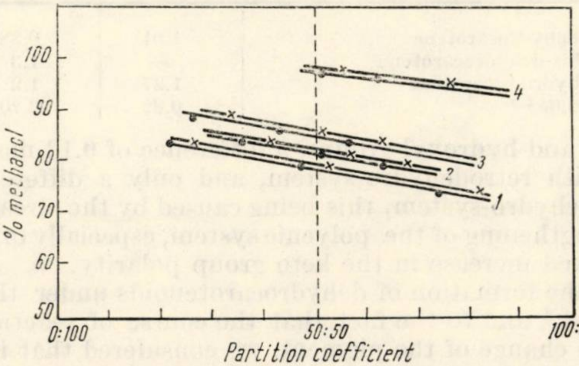


Fig. 1. — Partition coefficients determined in methanolic solutions and in petroleum ether x. Eschscholtzxanthin *1*, eschscholtzxanthone *2*, rhodoxanthin *3*, and 3-keto-retro-bis-dehydrocarotene *4*

keto-carotenoids present different absorption maxima in methanol as compared to those in petroleum ether, two series of determinations were carried out; consequently, the extinctions were read either in methanol solution equilibrated with petroleum ether or conversely. As it may be seen from the examples given in figure 1, the M_{50} values were constantly a little higher when the readings were made in petroleum ether.

Determination of relative polarity. From the M_{50} value, the relative polarity was determined graphically on the basis of the linear relationship established by N. I. Krinsky. In order to check up our data, control carotenoids, e.g. zeaxanthin and canthaxanthin were used. Having at our disposal 4-hydroxy-4′-keto-β-carotene, a pigment which is missing in the β-type carotenoids studied by Krinsky, we have determined the polarity of this pigment too.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1033 – 1038 (1967)

NOUVEAUX ESTERS CARBAMIQUES DE SYNTHÈSE À ACTION SUR LE CANCER EXPÉRIMENTAL *

DÉRIVÉS D'ALCOOLS HALOGÈNES ALIPHATIQUES

C. CHIRIŢĂ, CĂTĂLINA DEMETRESCU et AL. MAVRODIN

Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté de Pharmacie de Bucarest, str. Alexandru Sahia, 19–21

Reçu le 25 juillet 1966

Les auteurs synthétisent une nouvelle classe d'esters carbamiques O-trichloro-t-butyl-alcoylés, par dégradation Curtius des azides d'acides diphénylsulfonyl-carboxyliques, effectuée en présence du trichloro-t-butyl-carbinol. La constitution des nouveaux produits a été confirmée par analyse chimique et par la méthode spectroscopique en IR. L'étude de l'action cancérolytique *in vivo*, sur des rats tumorisés, a mis en évidence une action particulièrement intense de l'un de ces composés, dans le traitement du cancer expérimental.

Les nombreux cytostatiques, introduits en clinique jusqu'à l'étape actuelle, présentent l'inconvénient de ne point posséder une spécificité d'action suffisamment élevée, leur activité s'avérant, dans la plupart des cas, favorable, seulement dans des concentrations très proches des doses létales. [1]

Aussi bien les cytostatiques de synthèse, que ceux d'origine végétale, utilisés avec succès les dernières années contre divers types de tumeurs malignes, ne sont actifs qu'en doses très élevées. [2–4]

Une grande importance pour le développement des voies de synthèse, dans le domaine des nouvelles substances anticancéreuses a présenté la classification des composés utilisés en thérapie, selon la nature de certains groupes actifs, présents dans leur molécule. Parmi eux, une remarquable activité possèdent en premier lieu la classe des antimétabolites de synthèse et celle des agents alcoylés.

Par un mécanisme de type compétitif, les antimétabolites de synthèse empêchent la synthèse des protéines anormales, qui apparaissent dans le processus de cancérisation, en substituant, grâce à leur structure très semblable, certaines métabolites qui interviennent dans la synthèse des protéines de la cellule néoplasique. De cette manière, la synthèse des protéines s'arrête et la synthèse des acides nucléiques est empêchée, soit à cause du blocage des enzymes, qui interviennent dans la synthèse réalisée, à l'aide des liaisons d'hydrogène, formées entre ces enzymes et les électrons non participants des atomes de : O, N ou S (contenus dans la molécule des antimétabolites), soit en interposant des antimétabolites, telles quelles, dans la synthèse, en substituant ainsi directement certaines métabolites essentielles. [5]

---

* Travail communiqué à la IIIe Conférence Républicaine de Chimie, Timişoara, à la Séance de la IVe Section – Chimie Pharmaceutique, de 28 juin 1966.

[1] J. Kimmig, *Strahlentherapie*, Sonderband **37**, 222 (1957).

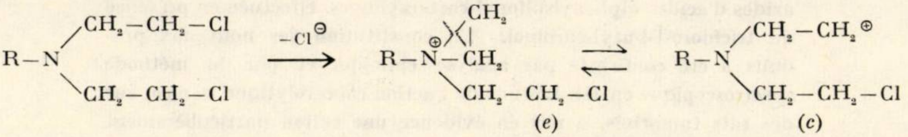
[2] P. Dustin, « Symposion d'Oncologie », Madrid, 1964, p. 69.

[3] A. Lombart, « Symposion d'Oncologie », Madrid, 1964, p. 41.

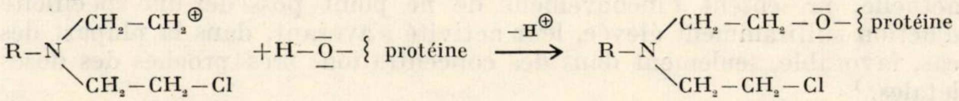
[4] K. A. Newton, « Symposion d'Oncologie », Madrid, 1964, p. 163.

L'analogie de structure des antimétabolites et des produits physiologiques a conduit à la conclusion que les composés, qui interviennent par un pareil mécanisme compétitif, pourraient présenter une spécificité d'action beaucoup plus nette que d'autres classes de substances.

D'autre part, les substances anticancéreuses, de la classe des agents alcoylés, agissent par un mécanisme de substitution intra-moléculaire[6,7]; il résulte un ion d'éthylènimmonium (e), en équilibre avec un carbocation (c). Dans le cas des azotypérites, l'un des groupes alcoylants peut réagir, conformément à un mécanisme SN_1 et former un carbocation réactif, selon le schéma :

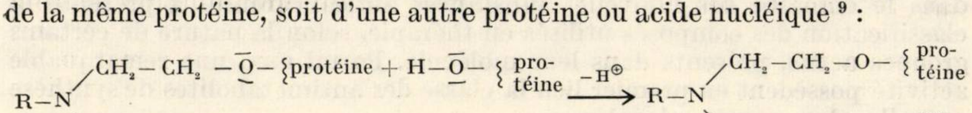


Le carbocation formé bloque de cette manière un seul groupe actif d'une macromolécule de substance protéique, contenant des centres nucléophiliques (avec des électrons non participants) : —OH, —SH, $-NH_2$, etc. :



ou d'acides nucléiques (—OH de l'acide phosphorique, $-NH_2$ des amines aryliques, par exemple de la cytosine ou de l'adénine).[8]

Dans une autre étape de réaction possible, le second des groupes alcoylants peut réagir avec un autre centre nucléophilique actif, soit de la même protéine, soit d'une autre protéine ou acide nucléique [9] :



---

[5] L. H. Schmidt, F. Bengel et A. Haddow, *British Med. J.*, **1**, 5026, 1056 (1957).

[6] L. F. Larionov, « Chimioterapia tumorilor maligne », Ire éd., Ed. Medicală, Bucarest, 1963, p. 257.

[7] E. Cioränescu, « Medicamente de sinteză », IIe éd., Ed. Tehnică, Bucarest, 1966, p. 656.

[8] W. C. J. Ross, *Ann. New York Acad. Sci.*, **68**, 669 (1958).

[9] K. A. Stacey, M. Cobb, S. F. Cousens et P. Alexander, *Ann. New York Acad. Sci.*, **68** 682 (1958).

Ainsi apparaissent des « cross-linking effects » ou ponts de liaison transversaux entre diverses macromolécules protéiques ou molécules d'acides nucléiques (ribo-, resp. désoxyribo-nucléiques), qui possèdent une puissante action de freinage des processus biochimiques tumoraux.[10]

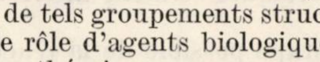
Les méthodes de traitement les plus modernes, appliquées dans le cancer, ont conduit à la conclusion que l'on obtient de meilleurs résultats en intervenant sur le processus tumoral et en provoquant en même temps une modification du métabolisme altéré, autrement dit en arrêtant la synthèse des protéines non spécifiques et en tâchant de limiter la tumeur et de l'empêcher d'envahir les tissus voisins, donc de former des métastases.

Un moyen thérapeutique efficace dans ce sens serait donc de synthétiser des molécules, douées d'un double effet, qui puissent intervenir en même temps dans le freinage de la mitose, aussi bien par un mécanisme de type alcoylant, que par un mécanisme compétitif du type des antimétabolites. C'est pourquoi maintes recherches actuelles se concentrent en premier lieu sur l'obtention de nouveaux cytostatiques, comme l'Azosérine, la Sarcolysine, etc., qui, en dehors des groupes de type alcoylant, renferment dans leur molécule d'autres groupes ($-NH_2$, $-COOH$, $-CONH-$, etc.) que l'on retrouve également dans d'autres métabolites physiologiques de la cellule néoplasique.

C'est en ce sens que nous avons orienté les recherches présentées dans cet ouvrage.

Nous avons d'abord supposé que le groupe $-CCl_3$ contenant trois atomes de chlore très mobiles pourrait favoriser la formation dans l'organisme des carbocations : $Cl_2C^{\oplus}$, $ClC^{\oplus}$ et $>C^{\oplus}$ qui permettraient l'établissement de ponts de liaison, du type « cross-linking », entre les macromolécules des nucléoprotéines. Sur cette base, on suppose que les substances qui contiennent de tels groupements structurels, dans leur molécule, pourraient jouer ainsi le rôle d'agents biologiques alcoylants.

Selon ces prémisses théoriques, nous avons synthétisé une nouvelle classe d'esters carbamiques, substitués à l'oxygène carbamique par des carbinols alcoyliques trihalogénés, de la formule :

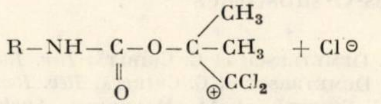


$$R-NH-CO-O-C(CH_3)_2-CCl_3$$

$$R = p-Y-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-p'-$$

où, $Y = -H, -Cl, -Br, -OCH_3$.

Nous avons supposé que pareils composés pourraient s'ioniser dans l'organisme, dans une première étape, en formant un carbocation très ré actif (I) :



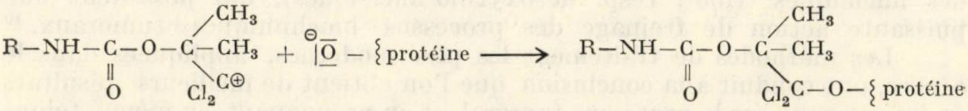
$$R-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C(CH_3)_2-\overset{\oplus}{C}Cl_2 \quad + Cl^{\ominus}$$

(I)

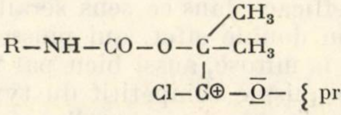
---

[10] P. C. Koller, *Ann. New York. Acad. Sci.*, **68**, 783 (1958).

qui pourrait réagir avec les molécules biologiques, contenant des atomes d'hydrogène mobiles, qui se substituent facilement :

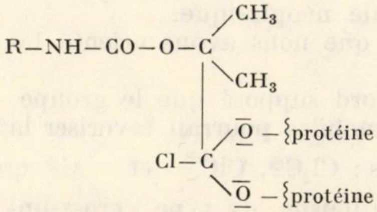


Dans une seconde étape de la réaction aurait lieu une nouvelle ionisation d'un autre atome de chlore et l'on obtiendrait un nouvel ion de carbonium (II) :



(II)

qui pourrait réagir avec une nouvelle molécule de nucléoprotéine, contenant des atomes d'halogène mobiles, et former un composé :



dans lequel les chaînes protéiques seraient interrompues de manière bidimensionnelle.

Dans une troisième étape possible de la réaction, l'interruption tridimensionnelle de ces chaînes ne serait point exclue, non plus, et pourrait réaliser ainsi un empêchement encore plus puissant des diverses phases de la mitose, autrement dit de l'évolution de la tumeur cancéreuse.

Nous nous sommes aussi proposé de réunir de semblables composants trichloro-substitués dans une seule molécule à fonction uréthanne laquelle, contenant le groupe —CO—NH—, spécifique aux liaisons peptidiques, pourrait intervenir également par mécanisme compétitif, cette fois-ci sur cette nouvelle base, au niveau du métabolisme protéique.

Pour la synthèse des nouveaux composés nous avons condensé l'azide des acides diphénylsulfonyl-, respectivement *p*-chloro-diphénylsulfonyl-, *p*-bromo-diphénylsulfonyl- et *p*-métoxy-diphénylsulfonyl-*p'*-carboxylique, au trichloro-t-butyl-carbinol, en milieu de chloroforme anhydre, selon le schéma mentionné par nous aussi dans la synthèse d'autres diphénylsulfonyl-uréthannes-O-substitués [11–14] :

---

[11] AL. MAVRODIN, C. DEMETRESCU et C. CHIRIŢĂ, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 251 (1966).

[12] AL. MAVRODIN, C. DEMETRESCU et C. CHIRIŢĂ, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1001 (1965).

[13] C. DEMETRESCU, C. CHIRIŢĂ, et AL. MAVRODIN, *Analele Univ. Bucureşti, Seria Şt. Naturii, Chimie, Volum Jubiliar*, **2**, 71 (1965).

[14] AL. MAVRODIN, C. DEMETRESCU, C. CHIRIŢĂ et I. PREDESCO, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 985 (1965).

$$p-Y-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-CO-N_3 \xrightarrow{=N_2} p-Y-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NCO \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{+HO-C(CH_3)_2-CCl_3} p-Y-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-CO-O-C(CH_3)_2-CCl_3$$

où, $Y = -H, -Cl, -Br, -OCH_3$.

La structure des composés a été exactement établie par analyse chimique et à l'aide des spectres d'absorption en IR dont l'étude a confirmé la structure proposée et ferait l'objet d'un autre travail.

DONNÉES PHARMACOLOGIQUES

L'étude de l'activité cytostatique *in vivo** a été effectuée pour le composé n^0 2 sur des rats Wistar, tumorisés au carcino-sarcome de Walker 256. Nous avons constaté une guérison des animaux d'expérience, après 12 jours de traitement par ce composé, administré dans des solutions huileuses en doses de 10^{-4} M.

La toxicité du composé, testée sur des lots de souriceaux blancs, s'est avérée extrêmement réduite, sans apparition de phénomènes d'intoxication ou de cas létaux.

La synthèse de ces produits, qui réunissent dans une seule molécule le groupe uréthanne, capable d'agir par mécanisme compétitif et le groupe trichlorométhyle, qui pourrait jouer le rôle d'un agent alcoylant, devrait contribuer aussi à éclaircir le mécanisme d'action des esters carbamiques-O-trichloro-t-butyl-alcoylés, à la lumière des recherches modernes, dans les domaines de la biochimie et de la pharmacodynamie.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le *N-[4(-4'-phénylsulfonyl)-phénil]-O-trichloro-t-butyl-uréthanne*

$$C_6H_5-SO_2-C_6H_4-NH-CO-O-C(CH_3)_2-CCl_3$$

0,50 g d'azide de l'acide diphénylsulfonyl-carboxylique et 0,42 g d'alcool trichloro-butylique tertiaire, anhydre, dissous dans 10 ml de chloroforme anhydre, ont été refluxés, pendant 45 minutes. La solution a été ensuite concentrée à 4 ml. Par refroidissement à la glace et frottement à la baguette, précipite abondamment une substance cristalline, blanche. On recristallise à partir de l'éthanol par précipitation avec de l'eau. La substance est insoluble dans l'eau, l'éther de pétrole et la ligroïne ; elle est soluble dans le méthanol, le chloroforme et le benzène. P.f. = 159° (éthanol-eau). Rendement 76%.

Le *N-[4-(4'-chlorophényl-sulfonyl)-phényl-]-O-trichloro-t-butyl-uréthanne*

$$p-Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-CO-O-C(CH_3)_2-CCl_3$$

0,50 g d'azide de l'acide 4-chloro-diphénylsulfonyl-4'-carboxylique et 0,27 g d'alcool trichloro-butylique tertiaire anhydre, dissous dans 10 ml de chloroforme anhydre, ont été refluxés pendant 50 minutes. Après la concentration du solvant à 5 ml on a obtenu par refroidissement, des cristaux blancs, qui ont été recristallisés ensuite à partir de l'éthanol, par précipitation avec de l'eau. Les cristaux sont insolubles dans l'eau, l'éther de pétrole et la ligroïne, solubles dans le méthanol, l'éthanol, l'acétone, le chloroforme et le benzène. P.f. = 150° (éthanol-eau). Rendement 70%.

---

* Nous remercions le Pr A. Teitel, le Maître de Conférences P. Gheorghiu et E. Görk pour leur aide précieuse.

Tableau 1

Tableau synoptique des produits synthétisés

$p-Y-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-CO-O-C(CH_3)_2-CCl_3$

N°	Y	Formule	Point de fusion et solvant de recristallisation	Rendement %	N %	
					Calculé	*Trouvé*
1	H	$C_{17}H_{16}O_4NSCl_3$	159° (éthanol-eau)	76	3,21	3,36
2	Cl	$C_{17}H_{15}O_4NSCl_4$	150° (éthanol-eau)	70	2,97	3,09
3	Br	$C_{17}H_{15}O_4NSCl_3Br$	142° (éthanol-eau)	80	2,71	2,80
4	CH_3O	$C_{18}H_{18}O_5NSCl_3$	147°–9° (éthanol-eau)	73	3,00	3,15

Les autres composés ont été synthétisés de manière semblable et présentent les caractéristiques indiquées dans le tableau synoptique présenté ci-dessous.

CONCLUSIONS

Nous avons synthétisé une nouvelle classe d'esters carbamiques-O-trichloro-t-butyl-alcoylés, par la réaction de dégradation Curtius des azides d'acides diphénylsulfonyl-carboxyliques, effectuée en présence du trichloro-t-butyl-carbinol anhydre, en milieu de chloroforme anhydre.

La constitution des nouveaux composés a été confirmée par analyse chimique et par une étude spectroscopique en IR.

Nous avons étudié l'action cancérolytique de l'un des nouveaux composés sur des rats Wistar, tumorisés au carcinosarcome de Walker 256 et nous avons constaté un puissant effet de freinage de la mitose, en doses non toxiques.

On discute la possibilité d'établir de nouvelles relations entre la structure des composés et le mécanisme biochimique d'action, au niveau moléculaire.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1039–1048 (1967)

CONTRIBUTION À LA CHIMIE DES OXAZOLONES. NOUVELLES CLASSES DE DIPHÉNYLSULFONYLHYDRAZIDES OBTENUES PAR DÉCYCLISATION DE L'ANNEAU AZLACTONIQUE

COMPOSÉS À ACTION SUR LE SYSTÈME NERVEUX *

CĂTĂLINA DEMETRESCU, C. CHIRIŢĂ et VENERA ION

Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté de Pharmacie
str. Alexandru Sahia, 19–21, Bucarest

Reçu le 1er août 1966

Les auteurs ont réalisé une nouvelle réaction de décyclisation de l'anneau azlactonique, sous l'action des hydrazides des acides diphénylsulfonyl-carboxyliques, en obtenant ainsi de nouvelles séries de composés (12 nouvelles substances).

La structure de ces composés établie, du point de vue chimique, par synthèse inverse et par analyse est confirmée ensuite par la méthode de la spectroscopie en IR. Certains de ces composés présentent une action spasmolytique appréciable sur l'organe isolé et sont actifs, *in vivo*, sur le système nerveux central, possédant une action tranquillisante. L'action sur les pharmorécepteurs cholinergiques du système nerveux, à l'aide de nouveaux modèles stériques, conçus par les auteurs, est discutée.

Dans des recherches antérieures, [1] nous avons imaginé un nouveau modèlè stérique, destiné à expliquer les interrelations des médicaments spasmolytiques avec les pharmorécepteurs muscarinocholinergiques du système nerveux, en nous étayant sur l'hypothèse des cycles potentiels, émise par Dodds [2].

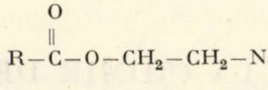
Nous avons considéré également le fait qu'une activité spasmolytique particulièrement marquante possèdent surtout les esters basiques de formule générale[3] :

---

* Travail communiqué à la IIIe Conférence Républicaine de Chimie de Timişoara — 27 à 30 juin 1966 – à la Séance de la VIe Section – Chimie Pharmaceutique – du 27 juin (1966).

[1] C. Demetresco, C. Chiriţă et Al. Mavrodin, *Anal. Univ. Bucureşti, Seria Şt. Naturii-Chimie,* **2** (Jubiliar), 71 (1965).

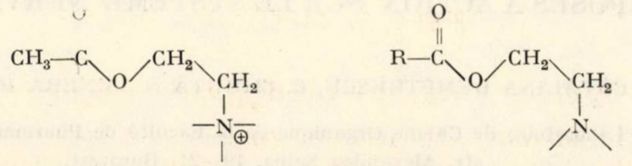
[2] A. Dodds, *Proc. Roy. Soc.*, **172**, 140 (1939).



$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-N\Big<$$

où, $R = C_6H_5-CH_2-$; $(C_6H_5)_2-CH-$; $(C_6H_5)_2-C(OH)-$, etc.

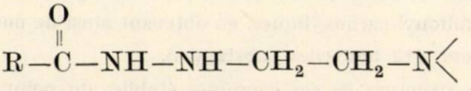
En considérant la similitude de structure spatiale entre l'acétylcholine et ces esters basiques, on explique dans le présent travail pourquoi ces substances peuvent antagoniser les effets spastiques de l'acétylcholine, en se fixant sur les pharmorécepteurs actionnés par celle-ci :



et en inhibant ainsi, par mécanisme compétitif, la transmission de l'influx nerveux, déclenché par ce médiateur chimique.

En nous basant sur les considérations concernant l'isostérie entre l'atome de $-O-$ et le groupe $-NH-$, nous avons supposé que ceux-ci peuvent se substituer réciproquement et donner naissance à des molécules analogues, du point de vue de la structure.[4-5]

Nous avons synthétisé ainsi dans une série de recherches systématiques,[6-7] de nouveaux dérivés avec la formule :



$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-NH-CH_2-CH_2-N\Big<$$

par intercalation, dans la molécule des esters basiques, ci-dessus indiqués, d'un pont formé par deux atomes d'azote ($-NH-NH-$) introduit entre le composant acide et le composant basique de la molécule. Nous avons réussi à prolonger donc la chaîne intermédiaire afin que, par une meilleure correspondance stérique avec les pharmorécepteurs biologiques, on puisse augmenter l'activité sur le système nerveux végétatif, grâce à la possibilité de former dans l'organisme des cycles potentiels, de type Dodds [1-2].

Selon ce concept théorique, nous avons entrepris dans le présent travail un nouveau type de décyclisation de l'anneau azlactonique, sous l'influence des hydrazides des acides diphénylsulfonyl-carboxyliques, tels quels, ou chloro- respectivement bromo-substitués, dans la position *para*, vis-à-vis du groupe $>SO_2$.

A cet effet, nous avons condensé une série de phényl-2-benzylidène-4-oxazolones-5, *para*-substitués, avec l'hydrazide des acides : diphénylsulfonyl-carboxylique, *p*-chloro-diphénylsulfonyl-carboxylique et respectivement *p*-bromo-diphénylsulfonyl-carboxylique, selon le schéma :

---

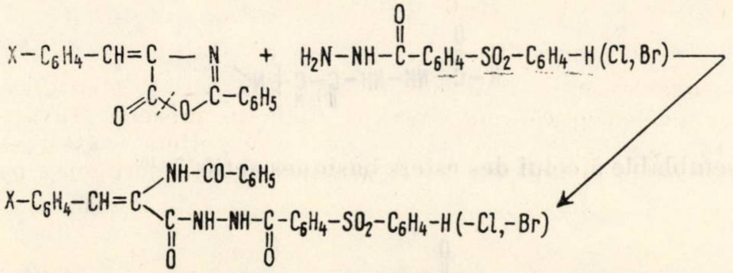
[3] E. Ciorănesco, « Medicamente de Sinteză » ; IIe éd., Ed. Tehnică, Bucarest, 1966, p. 231.

[4] C. Demetresco, « Teză », Univ. Bucarest, 1962.

[5] P. Gheorghiu, M. Manuchian, C. Demetresco et E. Pătrău, *Farmacia*, Bucarest, **1**, 23 (1964).

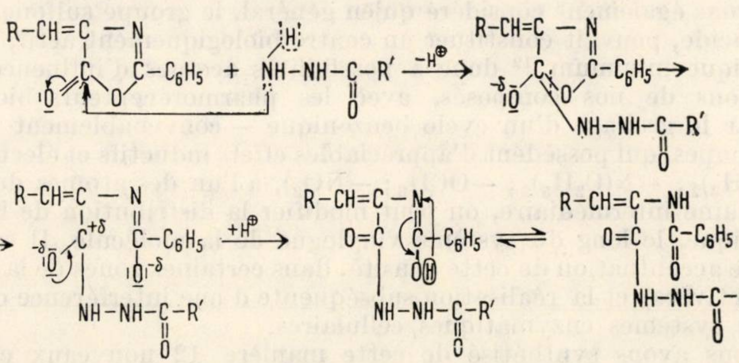
[6] M. Vanghelovici et C. Demetresco, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **3**, 157 (1960) ; *Ibid.*, **8**, 89 (1961).

[7] M. Vanghelovici et C. Demetresco, « Lucrările celui de al V-lea Congres Internațional de Biochimie, Moscou », août 1961, 388.



où $X = -NO_2(p)$; $-OCH_3(p)$; $-N(CH_3)_2(p)$; $-N(C_2H_5)_2(p)$.

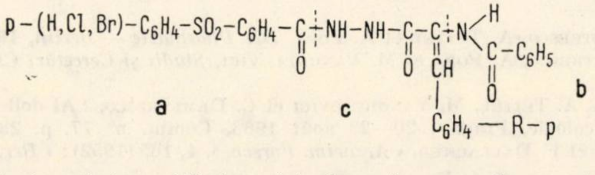
Nous considérons cette réaction comme se déroulant selon un mécanisme nucléophile, par l'attaque du réactant nucléophile (la fonction hydrazide) sur le groupe carbonyle $\left(\rangle C=O\right)$ de l'oxazolone et l'addition de l'hydrazide à ce dernier. Il suit l'élimination d'un proton, la décyclisation de l'anneau azlactonique et la stabilisation ultérieure de l'isomère acyclique — de type A — [4-6] par acceptation d'un proton :



En comparant la structure de nos composés avec celle des esters basiques actifs, [3] nous pouvons également mettre en évidence trois composants essentiels :

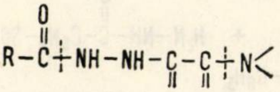
— un composant acide (*a*), dérivé de l'acide diphénylsulfonyl-carboxylique ;

— un composant basique (*b*), représenté par le radical benzoylamino :



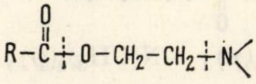
— une chaîne intermédiaire (*c*), formée par deux atomes de carbone et deux atomes d'azote, appartenant au groupe hydraze.

Nous constatons ainsi que le squelette de la structure de ces composés, représenté par :



$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}\,\vdots\,NH-NH-\underset{\|}{C}-\underset{\|}{C}\,\vdots\,N\langle$$

est fort semblable à celui des esters basiques actifs.[7-10]



$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}\,\vdots\,O-CH_2-CH_2\,\vdots\,N\langle$$

Comme groupe acide, nous avons choisi un composant, dérivé de la diphénylsulfone, vu que cette structure est riche en systèmes polyconjugués d'électrons π, à vaste domaine de localisation. En ce sens nous nous sommes basés sur les hypothèses de Lipp et Dallacker,[11] qui supposent un accroissement marqué des effets pharmacologiques, en même temps que l'augmentation du nombre des systèmes électroniques π, polyconjugués. Nous avons également considéré qu'en général, le groupe sulfone du composant acide, pouvait constituer un centre biologiquement actif, à densité électronique minimum,[12] donc à possibilités accrues d'influencer les interrelations de nos composés, avec les pharmorécepteurs biologiques.

Par le greffage d'un cycle benzénique — convenablement substitué à des groupes, qui possèdent d'appréciables effets inductifs et électromères : ($-N.(CH_3)_2$; $-N(C_2H_5)_2$; $-OCH_3$; $-NO_2$), à l'un des atomes de carbone de la chaîne intermédiaire, on peut modifier la distribution de la densité électronique, le long du système vinylogue de la molécule. Il se produit ainsi une accentuation de cette densité, dans certaines zones de la molécule (zones activées) et la réalisation subséquente d'une interférence optimum, avec les systèmes enzymatiques cellulaires.

Nous avons synthétisé de cette manière 12 nouveaux composés, non cités jusqu'à présent dans la littérature de spécialité, dont la structure a été confirmée par analyse chimique (semi-microdosage de l'azote et du soufre), par synthèse indirecte, ainsi que par une étude spectroscopique en IR.

Pour la confirmation de la structure chimique, par la méthode de la synthèse inverse, nous avons décyclisé le phényl-2-*p*-nitro-benzylidène-oxazolone-5, sous l'action du méthanol anhydre, en milieu alcalin, en obtenant ainsi l'ester méthylique de l'acide α-benzoyl-amino-*p*-nitro-cinnamique.

---

[8] C. Demetresco, A. Teitel et A. Popa, *Die Pharmazie — Berlin*, **19**, 451 (1964).

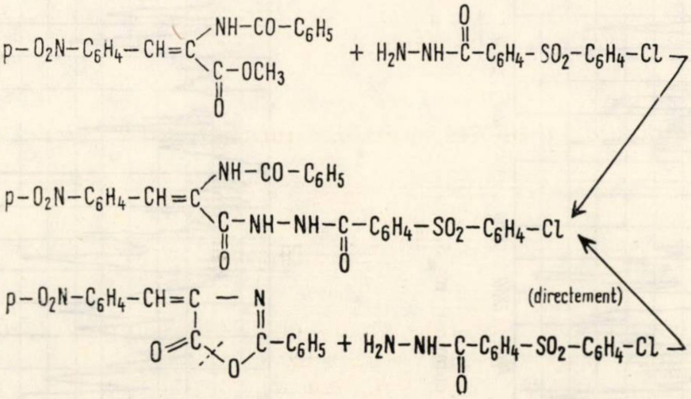
[9] C. Demetresco, A. Popa et M. Vanghelovici, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **10**, 189 (1963).

[10] A. Popa, A. Teitel, M. Vanghelovici et C. Demetresco, « Al doilea Congres Internațional de Farmacologie, Praga », 20—23 août 1963, Comm. nº 77, p. 23, Pergamon-Press.

[11] M. Lipp et F. Dallacker, « *Arzneim. Forsch.* », **4**, 165 (1952) ; « *Ber. dtsch. chem. Ges.*, » **90**, 1730 (1957).

[12] A. Teitel, C. Demetresco, E. Görk, C. Chirițǎ, P. Gheorghiu et Al. Mavrodin, *Acta Biol. et Med. Germanica*, **15**, 329 (1965).

Cet ester a été condensé avec l'hydrazide de l'acide 4-chloro-diphénylsulfonyl-4'-carboxylique, conduisant au même produit obtenu directement par décyclisation de l'oxazolone, sous l'action de cette hydrazide :


p-O₂N-C₆H₄-CH=C(NH-CO-C₆H₅)(C(=O)-OCH₃) + H₂N-NH-C(=O)-C₆H₄-SO₂-C₆H₄-Cl
p-O₂N-C₆H₄-CH=C(NH-CO-C₆H₅)(C(=O)-NH-NH-C(=O)-C₆H₄-SO₂-C₆H₄-Cl)
(directement)
p-O₂N-C₆H₄-CH=C — N, O=C, O, C-C₆H₅ + H₂N-NH-C(=O)-C₆H₄-SO₂-C₆H₄-Cl

Le point de fusion mixte de ces composés (p.f. = 203°) n'a point présenté de dépression.

L'étude de l'action spasmolytique *in vitro*, sur le duodénum de rat *, a montré qu'en général, les composés de cette série possèdent un effet spasmolytique appréciable ; le type de l'effet, ainsi que le mécanisme d'action restent à être précisés, ultérieurement, par des études approfondies. Les résultats de ces recherches forment l'objet d'un travail à part.

L'étude de l'action tranquillisante-sédative**, effectuée sur des lots de souriceaux, à l'aide du test d'orientation-évasion, a mis en évidence un effet net, variant entre 60 et 90 p. 100, surtout pour les composés n°s 6, 8 et 12, qui ont été testés par injection intra-péritonéale, en doses de 77 mg/kg corps, 220 mg/kg corps et 301,5 mg/kg corps. Même ces doses appréciables n'ont pas provoqué des cas létaux.

La toxicité des composés s'est avérée donc pratiquement négligeable, fait qui a permis l'administration sur l'animal d'une dose intéressante, du point de vue des perspectives thérapeutiques.

CONFIRMATION DE LA STRUCTURE DES NOUVEAUX COMPOSÉS PAR ÉTUDES SPECTROSCOPIQUES EN IR

Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre automatique, de type UR_{10}, dans un intervalle spectral compris entre 400 et 4000 cm^{-1}, en utilisant la technique du pastillage en bromure de potassium.

Nous avons choisi, comme exemple, les spectres des composés n°s 5 et 7 (fig. 1,2), dans lesquels nous avons pu attribuer toutes les bandes,

---

* Cette étude a été effectuée par le Dr Stroescu V., Chef de travaux, et le Dr Granici, A., Chercheur, à la Chaire de Pharmacologie de la Facuté de Médecine de Bucarest (Directeur : Pr Dr A. Teitel).

** Ces recherches ont été effectuées en collaboration avec le Dr P. Gane, de la Chaire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Bucarest. Nous les remercions chaleureusement.

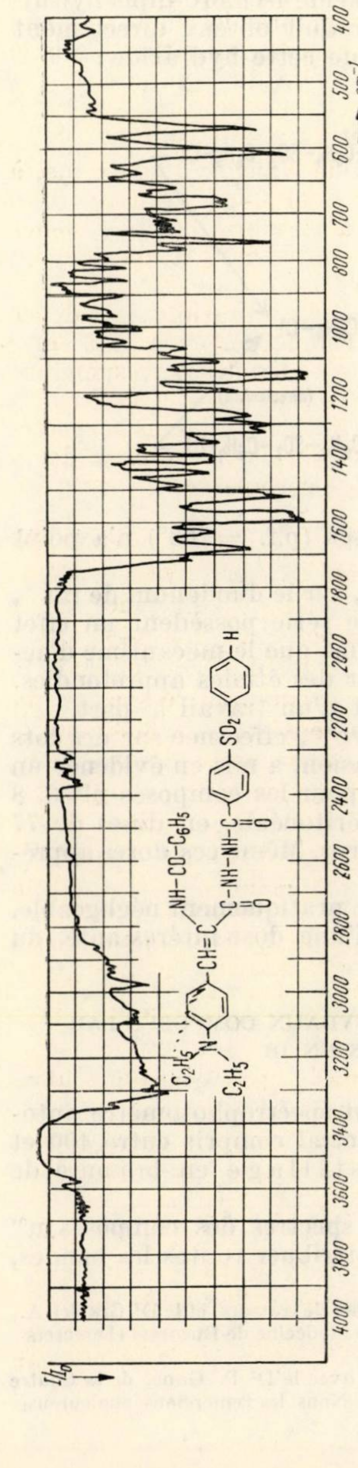


Fig. 1. — Spectre d'absorption dans l'infrarouge du composé n° 5.

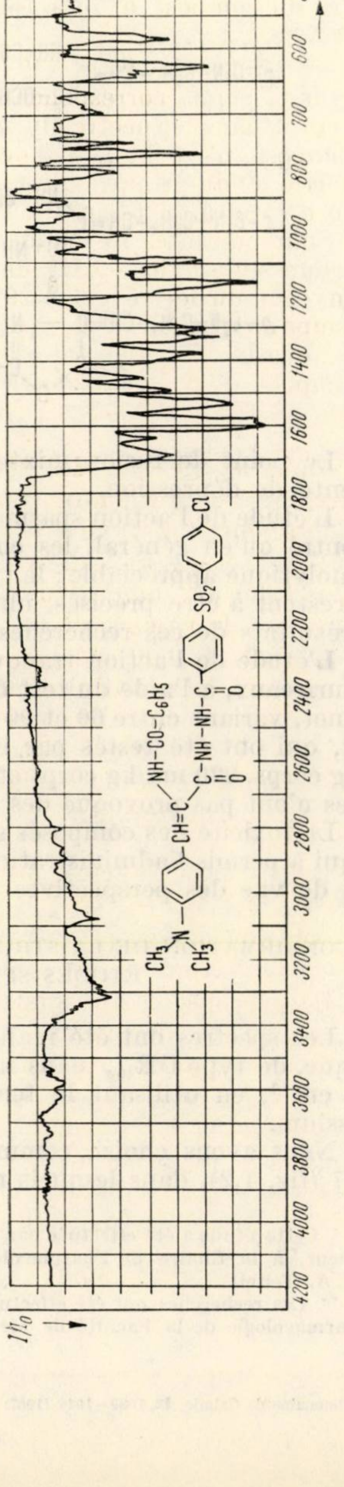


Fig. 2. — Spectre d'absorption dans l'infrarouge du composé n° 7.

correspondant aux vibrations des principaux groupes, actifs en IR. Ainsi, dans les spectres des deux composés apparaît en premier lieu la bande correspondant aux vibrations de valence du carbonyle, située dans le spectre du composé n° 5, à 1675 cm^{-1} et dans celui du composé n° 7, à 1680 cm^{-1}.

Sont présentes deux bandes, correspondant au groupe sulfone $>SO_2$, à savoir la bande correspondant à la vibration de valence symétrique, à 1155 cm^{-1}, dans le spectre du composé n° 5 et à 1160 cm^{-1}, dans celui du composé n° 7 et la bande correspondant à la vibration de valence asymétrique, du groupe sulfone, située à 1330 cm^{-1}, dans le spectre du dérivé n° 5 et à 1325 cm^{-1}, dans celui du dérivé n° 7.

Sont présentes les bandes, correspondant à la vibration de valence des groupes méthyle $-CH_3$, dans le spectre du composé n° 7, à 2915 cm^{-1} et dans celui du dérivé n° 5, à 2920 cm^{-1}, ainsi que les bandes correspondant au groupe méthylène $-CH_2-$, dans le spectre du composé n° 5, à 2860 cm^{-1}.

Nous avons également réussi à attribuer, à 3315 cm^{-1}, dans le spectre du composé n° 5, la bande correspondant à la vibration de valence de la liaison $-NH$ et à 3310 cm^{-1} la même bande, dans le spectre du composé n° 7.

Dans les spectres des deux composés sont également présentes les bandes correspondant aux vibrations, actives en IR, du noyau benzénique, notamment la bande correspondant à la vibration de valence de la liaison $-C-C-$ située dans le spectre du composé n° 5, à 1490 cm^{-1} et dans celui du composé n° 7, à 1480 cm^{-1} ; la bande correspondant à la vibration de valence de la liaison $-CH$, est située dans le spectre du composé n° 5, à 3090 cm^{-1} et dans celui du composé n° 7, à 3085 cm^{-1} ; la bande correspondant à la vibration de déformation de la liaison $-CH$, est située aussi bien dans le spectre du composé n° 5, que dans celui du composé n° 7, à 1015 cm^{-1}, présentant dans ce dernier, une grande intensité ; la bande à 705 cm^{-1}, dans le spectre du dérivé n° 5 et à 690 cm^{-1}, dans le spectre du dérivé n° 7, correspondant à la vibration de déformation de la liaison $-CH$.

Enfin, dans chacun des deux spectres, apparaît une bande très intense, à 820 cm^{-1}, dans le spectre du composé n° 5 et à 815 cm^{-1}, dans celui du composé n° 7, qui confirment sûrement la présence dans les molécules étudiées des noyaux aromatiques, *p*-di-substitués.

Dans le spectre du composé n° 5, à 630 cm^{-1}, apparaît une bande intense, que nous attribuons à la vibration de valence de la liaison $-C-Cl$.

Par cette étude spectroscopique détaillée, nous avons constaté, en comparant aussi avec les spectres des autres produits de cette série, que les données spectroscopiques confirment avec précision la constitution des composés, proposée par voie chimique. Dans le spectre se trouvent présentes les principales bandes, correspondant aux vibrations des groupes actifs, introduits dans la molécule, comme suite de la réaction de décyclisation de l'anneau azlactonique. C'est pourquoi, nous pouvons considérer la structure de nos composés comme étant precisément determinée.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Matériaux et méthode

Les oxazolones, utilisés dans le présent travail, ont été obtenus d'après les procédés indiqués dans des travaux antérieurs.[4, 13]

Les hydrazides des acides diphénylsulfonyl-carboxyliques ont été également synthétisées, selon les méthodes du P^r^ Al. Mavrodin et coll.[14]

Tableau 1

Tableau synoptique des corps synthétisés

$p\text{-}R'-C_6H_4-CH{=}C(NH-CO-C_6H_5)CO-NH-NH-CO-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-R\ (p)$

Nº	R.	R′	Formule et poids moléculaire	Point de fusion et solvant de cristallisation (°C)	Rendement %	N %		S %	
						Calculé	*Trouvé*	*Calculé*	*Trouvé*
1	H	O_2N-	$C_{22}H_{22}O_7N_4S$ (570,566)	180 [a]	50	9,81	9,86	5,62	5,70
2	Cl	O_2N-	$C_{29}H_{21}O_7N_4SCl$ (605)	203 [a]	49	9,26	9,32	5,30	5,27
3	Br	O_2N-	$C_{29}H_{21}O_7N_4SBr$ (649,472)	209 [a]	51	8,62	8,69	4,93	4,94
4	H	$(CH_3)_2N-$	$C_{31}H_{28}O_5N_4S$ (568,626)	218 [b]	83	9,85	9,84	5,64	5,53
5	Cl	$(CH_3)_2N-$	$C_{31}H_{27}O_5N_4SCl$ (603,083)	190 [b]	90	9,29	9,34	5,31	5,33
6	Br	$(CH_3)_2N-$	$C_{31}H_{27}O_5N_4SBr$ (647,542)	212 [b]	79	8,65	8,66	4,95	4,88
7	H	$(C_2H_5)_2N-$	$C_{33}H_{32}O_5N_4S$ (596,686)	206 [b]	84	9,39	9,40	5,37	5,38
8	Cl	$(C_2H_5)_2N-$	$C_{33}H_{31}O_5N_4SCl$ (631,163)	130 [b]	89	8,87	8,89	5,08	5,20
9	Br	$(C_2H_5)_2N-$	$C_{33}H_{31}O_5N_4SBr$ (675,592)	160 [b]	78	8,29	8,33	4,74	4,80
10	H	CH_3O-	$C_{30}H_{25}O_6N_5S$ (555,586)	217 [a]	70	7,56	7,60	5,77	5,79
11	Cl	CH_3O-	$C_{30}H_{24}O_6N_3SCl$ (590,036)	206 [a]	60	7,29	7,32	5,43	5,49
12	Br	CH_3O-	$C_{30}H_{24}O_6N_3SBr$ (634,48)	198 [a]	67	6,62	6,71	5,05	5,12

Recristallisé dans: *a* = EtOH; *b* = MeOH.

---

[13] M. Vanghelovici et C. Demetresco, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 89 (1961); *Ibid.*, **9**, 291 (1962).

[14] Al. Mavrodin, V. Zotta, M. Vorel-Stoenescu et D. Oţeleanu, *Pharm. Zentralh.*, **9**, 353 (1955).

Synthèse des hydrazides substituées

Le tableau synoptique ci-joint présente les données analytiques et les constantes des dérivés, nouvellement obtenus. Pour illustration, nous présentons en détail la méthode de préparation de deux de nos dérivés.

*La diphénylsulfonyl-hydrazide de l'acide α-benzoyl-amino-*p*-méthoxy-cinnamique*

$$(p)\ CH_3O-C_6H_4-CH=C(NH-CO-C_6H_5)-CO-NH-NH-CO-C_6H_4-SO_2-C_6H_5$$

2,79 g (0,01 M) de *p*-méthoxy-benzylidène-4-phényl-2-oxazolone-5 ont été intimement mélangés dans un mortier avec 5,59 g (0,02 M) d'hydrazide de l'acide diphénylsulfonyl-carboxylique. Le mélange a été chauffé, sous basse pression (8 mm Hg), sur un bain d'acide sulfurique. A 150°, le mélange a commencé à fondre et la solution est devenue orange. A 156°, nous avons remarqué une réaction massive dans la masse entière et à 169° la fusion a été totale, le liquide devenant rouge brun. A 175°, nous avons interrompu le chauffage et refroidi sous basse pression, pendant 5 minutes. Nous avons obtenu une masse rouge brune, vitreuse, qui a été traitée à l'éthanol chaud, pour éliminer les résines, donnant naissance à des cristaux jaune canari, aciculaires, au p.f. = 217° (éthanol). Rendement 70 p. cent.

$C_{30}H_{25}O_6N_3S$	*Calculé* : S 5,77 ; N 7,56%
M = 555,586	*Trouvé* : S 5,79 ; N 7,60%.

La p*-bromo-diphénylsulfonyl-hydrazide de l'acide α-benzoyl-amino-*p*-diméthylamino-cinnamique*

$$p-(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=C(NH.CO.C_6H_5)CO-NH-NH-CO-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-Br(p)$$

2,92 g (0,01 M) de *p*-diméthylamino-benzylidène-4-phényl-2-oxazolone-5 et 7,08 g (0,02 M) d'hydrazide de l'acide 4-bromo-diphénylsulfonyl-4'-carboxylique, intimement mélangés dans un mortier, ont été condensés dans les mêmes conditions, que ci-dessus (6 mm Hg).

Le mélange de réaction a commencé à fondre à 175° ; à 178° une décyclisation violente a eu lieu. Le liquide est devenu rouge sang. A 182°, la fusion a été totale et après refroidissement, pendant 6 minutes, sous basse pression (5 mm Hg), et traitement au méthanol, pour éloigner les résines, nous avons obtenu des cristaux aciculaires, jaune paille, au p.f. = 212° (éthanol). Rendement 79 p. 100.

$C_{31}H_{27}O_5SBr$	*Calculé* : S 4,95 ; N 8,65%
M = 647,542	*Trouvé* : S 4,88 ; N 8,67%

CONCLUSIONS

Nous avons synthétisé 12 nouveaux composés, par décyclisation des phényl-2-benzylidène-4-oxazolones-5, sous l'action des hydrazides des acides diphénylsulfonyl-carboxyliques, sous basse pression, en état de fusion.

Les produits obtenus se présentent sous forme de poudres microcristallines, intensivement coloriées, stables dans le temps et aux points de fusion nets.

Leur structure a été établie avec précision par synthèse inverse et par analyse chimique (semi-microdosage de l'azote et du soufre), ainsi que par une étude spectroscopique en IR.

On discute la possibilité de l'interférence de ces nouveaux composés avec les pharmorécepteurs cholinergiques du système nerveux, en partant du principe fondamental de l'isostérie et sur la base de l'analogie de structure spatiale avec les esters basiques actifs, conformément à l'hypothèse des cycles potentiels, de Dodds.

L'étude de l'activité spasmolytique, sur organe isolé, ainsi que le « skreening » du test de l'action tranquillisante, ont mis en évidence un effet appréciable, pour certains produits ; par des recherches ultérieures, approfondies, il est nécessaire d'établir le type d'action et l'éventuel mécanisme par lequel ces nouveaux composés agissent sur les récepteurs du système nerveux.

La toxicité des produits s'est avérée extrêmement réduite et les doses, administrées aux animaux, promettent d'être intéressantes pour la thérapie.

Nos recherches dans ce domaine continuent, afin de préciser la relation entre les éléments de structure de la molécule et divers types d'effets biologiques.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1049–1061 (1967)

LA RÉACTION DE COMPLEXATION DE CERTAINES NOUVELLES HYDRAZIDES ARYLIQUES À ACTION PSYCHO-ÉNERGISANTE

COMBINAISONS COMPLEXES DES HYDRAZIDES DE L'ACIDE α-BENZOYLAMINO-CINNAMIQUE *

N. TEODORESCU, CĂTĂLINA DEMETRESCU et M. VANGHELOVICI

Laboratoire de Chimie Analytique et de Chimie Organique de la Faculté de Pharmacie
rue Alexandru Sahia, 19–21, Bucarest
Laboratoire de Chimie Biologique de la Faculté de Médecine, Piaţa 23 August 2,
Timişoara

Reçu le 1 août 1966

Les auteurs étudient la réaction de complexation de nouvelles hydrazides dérivées de l'acide α-benzoylamino-cinnamique synthétisées par la décyclisation des phénylène-2-benzylidène-4-oxazolones-5, sous l'action de l'hydrate d'hydrazine. Ces hydrazides présentent une intense action psycho-énergisante *in vivo* (chez le chien). On étudie les complexes à l'ion Cu^{2+} en présence de l'anion $C_6H_5COO^-$, dont la structure est confirmée par l'étude des spectres d'absorption en UV, visible et IR et l'étude de la conductibilité électrique. Le rapport de la réaction entre les hydrazides et l'ion Cu^{2+} a été établi par voie chimique. Les auteurs ont élaboré une nouvelle méthode de dosage chélatométrique de ces hydrazides, ainsi qu'une nouvelle méthode de dosage gravimétrique de l'ion Cu^{2+}. Le calcul statistique effectué sur les résultats obtenus indique que les méthodes de dosage sont exactes.

Les médicaments psycho-énergisants ou psycho-analeptiques représentent une classe relativement nouvelle de substances dont l'application en thérapeutique n'est pas encore unanimement acceptée, leur mécanisme étant encore insuffisamment élucidé jusqu'à présent.

Les effets psycho-énergisants de type stimulant sur le système nerveux central s'exercent soit directement, par une action d'excitation prédominante de l'écorce cérebrale (action analeptique), soit indirectement, par des effets antidépressifs psychotiques spécifiques. Dans cette série de médicaments, les recherches sur les inhibiteurs de la mono-amino-oxydase se sont particulièrement développées ces derniers temps.

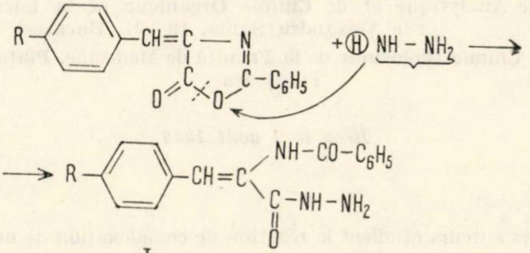
---

* Travail communiqué à la IIIe Conférence Républicaine de Chimie de Timişoara, à la Séance de la Section de « Chimie Minérale », Sous-section « Complexes à ligands organiques », le 28 juin 1966.

La littérature présente, parmi ces substances, surtout les composés de formule générale : R-NH-NH_2, dont l'action inhibitrice de la mono-aminoxydase paraît étroitement liée à la présence de la fonction hydrazinique, l'intensité de l'effet étant fortement influencée par la nature du radical R, lié à ce groupe.[1]

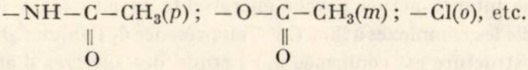
Certaines hydrazides aromatiques ou hétérocycliques comme la Nyalamide, l'Ipronyazide ou le Sursum se sont avérées de puissants inhibiteurs de la mono-aminoxydase.[2]

Dans une série de recherches antérieures, M. Vanghelovici et Cătălina Demetrescu[3] ont étudié la réaction de décyclisation de l'anneau azlactonique, sous l'action de l'hydrate d'hydrazine, en synthétisant de nouvelles hydrazides de l'acide α-benzoylamino-cinnamique (I), selon le schéma :



I

où R = $-N(CH_3)_2\,(p)$; $-N(C_2H_5)_2\,(p)$; $-OCH_3\,(p)$; $-NO_2(p)$;


$$-NH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3(p)\ ;\ -O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3(m)\ ;\ -Cl(o),\ \text{etc.}$$

Les composés obtenus ont été étudiés, quant à leur action sur le système nerveux central et végétatif, et l'on a constaté qu'ils possèdent une intense action d'accroissement de l'hypertension adrénalinique, en doses non toxiques.[3]

L'examen de la formule de structure de ces hydrazides indique qu'elle correspond à un système vinylogue (système d'électrons π et p polyconjugués), dans lequel les effets inductifs et électromères de substituants, introduits sur le noyau aromatique, peuvent se transmettre sans altération jusqu'au niveau de la fonction hydrazine, qui est considérée par nous comme «centre biologiquement actif de la molécule». En variant la nature des substituants, on peut modifier la nucléophilie de l'azote terminal du groupe hydrazine ($-NH_2$) et influencer par conséquent l'intensité de l'effet biologique. La variation de la nucléophilie de l'atome d'azote étant directement proportionnelle à la basicité de la fonction hydrazine, nous avons supposé qu'elle pourrait être investiguée, en déterminant la capacité complexante de ces composés vis-à-vis de divers ions métalliques.

---

[1] A. E. Drukker, P. A. Shore et A. Horita, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1959**, 2805.

[2] Ecaterina Ciorănescu, « Medicamente de sinteză », IIe éd., Ed. Tehnică, Bucarest, 1966, p. 86.

[3] Cătălina Demetrescu, C. Chiriță, Viorica Manu et M. Vanghelovici, « Lucrările celei de a III-a Conferințe Republicane de Chimie », Timișoara, 1966, p. 315.

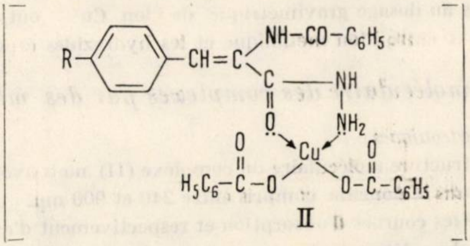
Sur ces bases, nous avons d'abord étudié dans le présent travail la puissance complexante des hydrazides pour lesquelles R = $-NO_2$ (*p*), $-N(CH_3)_2$ (*p*) et $-OCH_3$ (*p*), respectivement par rapport à l'ion Cu^{2+}, en présence de l'anion $C_6H_5COO^-$, afin de vérifier si le ligand représenté par la fonction amine ($-NH_2$), des complexes de type Gh. Spacu, [4] pouvait être remplacé par un autre ligand basique, à savoir la fonction hydrazine ($-NH-NH_2$). Dans un autre travail nous présenterons les complexes avec d'autres ions métalliques (Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, etc.), ainsi que les courbes de type Jobb étudiées par comparaison afin de vérifier l'intensité du pouvoir complexant de ces nouvelles hydrazides.

Les résultats des recherches entreprises jusqu'à présent à ce sujet nous indiquent une variation de la capacité complexante proportionnelle avec la modification de la nucléophilie du groupe $-NH_2$ terminal, qui se matérialise dans la différence nette de rapidité avec laquelle apparaissent les complexes à l'ion Cu^{2+} obtenus.

Les différences dans les vitesses de formation de ces complexes sont en dépendance de la nature du substituant introduit dans le noyau aromatique.

Nous avons choisi comme substituants du sextet aromatique les groupes mentionnés, doués d'un puissant effet électromère négatif ($-E$), ou positif ($+E$), que nous avons introduits dans la position *para*, de réactivité maximum, du noyau benzénique.

En ce sens, nous avons supposé la formation de combinaisons complexes de type (II), par chélation intramoléculaire :



II

La formation de cette combinaison complexe devient possible grâce au fait qu'en présence de l'ion Cu^{2+}, peut se fermer un cycle *penta*-atomique stable. La propriété de l'ion Cu^{2+} de former des chélates par liaisons coordinatives semi-polaires a été également mise en évidence par d'autres chercheurs.[5-7]

Les complexes de type II formés par les hydrazides H_2 (hydrazide de l'acide α-benzoylamino-*p*-nitro-cinnamique), H_3 (hydrazide de l'acide α-benzoylamino-*p*-diméthylamino-cinnamique) et H_4 (hydrazide de l'acide α-benzoylamino-*p*-méthoxy-cinnamique), en réaction avec l'ion Cu^{2+} et en présence de l'anion $C_6H_5COO^-$, sont des substances diversement coloriées : rouge brun, jaune brun et jaune-vert, stables dans le temps, à points de fusion élevés (183°, 260° et 257° respectivement), pratiquement insolubles dans l'eau, dans le méthanol, dans le benzène, le toluène et le xylène, peu solubles dans l'éthylène-glycol et le propylène-glycol, solubles dans la pyridine et l'acide acétique.

---

[4] G. Spacu, *Bul. Soc. Ştiinţe Cluj*, **3**, 1–15 (1926); *Ibid.*, **3**, 285 (1927); *Ibid.*, **4**, 210 (1928).

[5] M. Ishidate, T. Sakaguki, T. Taguki et S. Kanao, *Anal. Chim. Acta*, **22**, 252 (1960).

[6] E. Sorkin, W. Roth et H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, **35**, 1736 (1952).

[7] W. Foye et R. Duval, *J. Amer. Pharm. Ass.*, **1958**, 285.

La confirmation de la formule de structure des complexes de type (II) a été réalisée par des méthodes chimiques analytiques et par des méthodes physiques.

Ainsi, la réaction de complexation des hydrazides H_2, H_3 et H_4 avec l'ion Cu^{2+} en présence de l'anion $C_6H_5COO^-$, a été utilisée au dosage chélatométrique de ces hydrazides et au dosage gravimétrique de l'ion Cu^{2+}.

Dosage chélatométrique des hydrazides

Le principe de la méthode consiste dans la réaction de précipitation des hydrazides avec une solution de l'ion Cu^{2+} en excès, en présence du benzoate de sodium ; après la séparation du précipité formé, l'excès de l'ion Cu^{2+} est déterminé par une solution de complexon III, en présence du murexyde (méthode de Zimmer-Herzog).

Les données expérimentales obtenues conduisent à la conclusion que le rapport de réaction entre l'hydrazide et l'ion Cu^{2+} pour les trois produits est de 1 : 1, fait qui plaide en faveur de la formulation de la structure du complexe (II) dans le sens proposé.

Dosage gravimétrique de l'ion Cu^{2+} (méthode de la gravimétrie rapide).

La même réaction de complexation a été également utilisée pour le dosage gravimétrique de l'ion Cu^{2+}, vu que la précipitation de cet ion, en présence des hydrazides et de l'ion $C_6H_5COO^-$, est quantitative.

Les données obtenues au dosage gravimétrique de l'ion Cu^{2+} ont, elles aussi, confirmé le rapport de réaction de 1 :1 entre l'ion métallique et les hydrazides étudiées (H_2, H_3, et H_4).

Etude de la structure moléculaire des complexes par des méthodes physiques

Etude des spectres électroniques

Afin de confirmer la structure moléculaire du complexe (II) nous avons effectué une étude spectrale en UV et visible, dans le domaine compris entre 240 et 900 mμ.

Nous avons enregistré les courbes d'absorption et respectivement d'extinction *E*, en fonction de la longueur d'onde. Les déterminations ont été exécutées à l'aide d'un spectrophotomètre de type Hitachi E.P.S.2, à double faisceau. Nous avons utilisé des solutions 10^{-5} M d'hydrazide et de complexe correspondant, en acide acétique glacial *p.a.*, une solution aqueuse 0,05M de $CuSO_4 . 5H_2O$ et une cuve de 0,5 cm. Nous présentons comme illustration l'étude spectrale comparative du complexe formé par le composé H_2 avec l'ion Cu^{2+}, par rapport au composé H_2 non complexé et à l'ion Cu^{2+} (fig. 1).

Par l'examen comparatif des deux courbes on constate que dans l'intervalle jusqu'à 340 mμ, il n'existe d'absorption caractéristique ni pour l'hydrazide H_2, ni pour le complexe respectif.

En visible, l'hydrazide, telle que (H_2), présente un maximum d'absorption caractéristique à 374 mμ de longueur d'onde ($\varepsilon_{374} = 6{,}8.10^4$), tandis que le complexe présente ce maximum à 478 mμ de longueur d'onde ($\varepsilon_{478} = 1{,}68.10^5$).

On constate donc un effet batochrome qui apparaît comme suite du phénomène de chélation, dû au déplacement des deux doublets d'électrons *p*, non participants, à partir des atomes d'azote vers l'ion métallique.

Comme dans nos composés la fonction hydrazine est non substituée, il se manifeste un caractère accentué de la nucléophilie de l'azote, qui se traduit par ce déplacement spectral. Le même fait peut être mis en corrélation avec les données spectrales en IR, qui montrent que le groupe carbonyle (C=O) de la fonction hydrazide ne présente plus le caractère de véritable double liaison, mais une bande correspondant à la vibration d'une liaison semi-polaire (C → O).

En représentant également de manière comparative la courbe d'absorption de l'ion de Cu^{2+}, on observe la présence d'un maximum d'absorption à 820 mμ. Ce maximum ne se retrouve plus dans la courbe d'absorption du complexe correspondant, fait qui conduit à la conclusion que l'ion Cu^{2+} a été complexé.

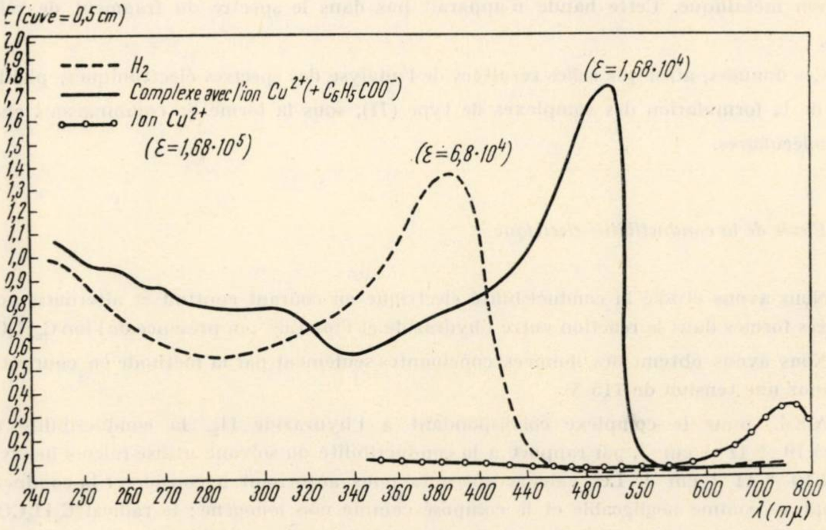


Fig. 1. — Spectres électroniques d'absorption de l'hydrazide H_2, du complexe respectif et de l'ion Cu^{2+}.

En ce qui concerne le mode de liaison de l'ion $C_6H_5COO^-$ dans le complexe, notre méthode ne permet point de tirer des conclusions, car l'ion $C_6H_5COO^-$ présente une absorption à 225 mμ de longueur d'onde, domaine où l'on n'a pu faire d'enregistrement pour le complexe, dû au fait que le solvant (acide acétique glacial) absorbe à 240 mμ. D'autres solvants convenables n'ont pas été trouvés.

Pour l'étude des spectres électroniques nous avons collaboré avec E. Truţea, chercheur à la Chaire de Biophysique de la Faculté de Médecine de Bucarest (Directeur : Dr V. Vasilescu, Maître de Conférences), que nous remercions vivement.

Étude spectroscopique en IR

Nous avons effectué une étude spectroscopique complète en IR, dans le domaine spectral compris entre 400 et 4000 cm^{-1}. Les déterminations ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre automatique Zeiss-Jena, de type UR_{10}, à double faisceau, en utilisant la technique du pastillage en KBr.

Par l'examen des spectres d'absorption des complexes, en utilisant comme fragments de comparaison les spectres des hydrazides, telles quelles (non complexées), il résulte que l'on peut effectuer des attributions pour les suivantes bandes principales, correspondant aux groupes actifs en IR, intéressantes du point de vue de l'établissement des liaisons de type chélatique.

Vers 1200 cm^{-1}, dans les spectres des complexes étudiés* (fig. 2, 4, 5) apparaît une bande correspondant à la vibration de la liaison semi-polaire $C \rightarrow 0$, qui met en évidence le fait que l'atome d'oxygène du groupe carbonyle de la fonction hydrazide a perdu son caractère de véritable double liaison et participe comme donneur d'électrons *p* dans l'établissement de la liaison avec l'ion métallique. Cette bande n'apparaît pas dans le spectre du fragment de référence (fig. 3).

Ces données, ainsi que celles résultées de l'analyse des spectres électroniques, plaident en faveur de la formulation des complexes de type (II), sous la forme de combinaisons chélatées intra-moléculaires.

Etude de la conductibilité électrique

Nous avons étudié la conductibilité électrique en courant continu et alternatif pour les complexes formés dans la réaction entre l'hydrazide et l'ion Cu^{2+} en présence de l'ion $C_6H_5COO^-$.

Nous avons obtenu des données concluantes seulement par la méthode en courant alternatif, pour une tension de 115 V.

Ainsi, pour le complexe correspondant à l'hydrazide H_2, la conductibilité est de $\varkappa = 5{,}05.10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$, par rapport à la conductibilité du solvant utilisé (alcool benzylique), $\varkappa = 3{,}2.10^{-6}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$. Les valeurs obtenues nous autorisent à considérer la conductibilité du complexe comme négligeable et le composé comme non ionogène ; le radical $C_6H_5COO^-$ se trouverait donc dans la sphère de coordination intérieure du complexe.

L'appareil utilisé pour la détermination de la conductibilité électrique a une sensibilité de 10 000 Ω/V, et la cuve de conductibilité présente une constante $K = 1{,}056\ cm^{-1}$.

Pour les déterminations nous avons utilisé des solutions molaires, de complexes, en alcool benzylique.

L'étude de la conductibilité électrique a été effectuée en collaboration avec E. Truţea et Eva Simon, chercheurs à la Chaire de Biophysique de la Faculté de Médecine de Bucarest, que nous remercions chaleureusement.

Analyse thermo-gravimétrique et thermo-différentielle de la stabilité des complexes

A l'aide d'un dérivatographe de type Paulik-Paulik Erdey M.O.M.-Budapest, nous avons effectué l'étude de la stabilité des complexes en fonction de la température.

On constate d'après la courbe, représentée dans la figure 6 pour le complexe correspondant au produit de réaction entre l'hydrazide H_2 et l'ion Cu^{2+}, choisi pour exemple, que ce dernier est relativement stable du point de vue pondéral, jusqu'à 170°, lorsqu'il commence à se décomposer. Sur la courbe d'analyse thermique différentielle apparaît un maximum, qui indique que la réaction de décomposition du complexe a un caractère exotherme. A 210° commence la seconde étape de décomposition du complexe, qui a lieu avec absorption de chaleur.

---

* A l'exécution des spectres, nous avons collaboré avec l'Ing. Eugenia Stroescu du Centre de Radiobiologie et de Biologie Moléculaire du Ministère de la Santé et des Prévoyances Sociales (Directeur Dr Cl. Nicolau, Maître de Conférences), que nous remercions pour l'assistance accordée.

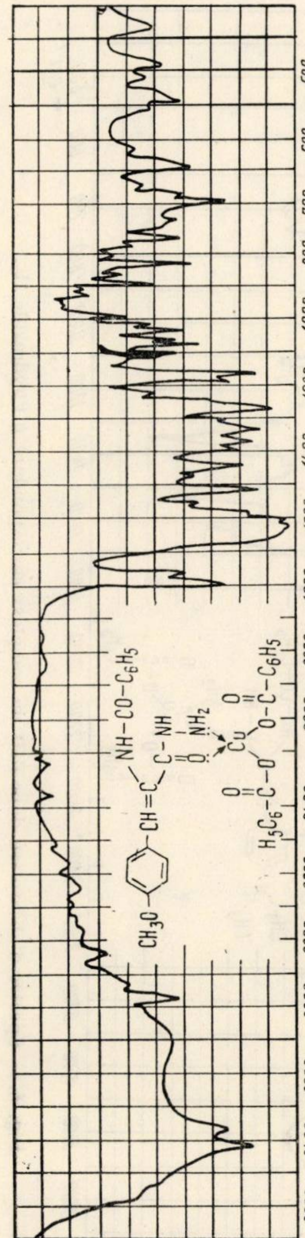


Fig. 2. — Spectre d'absorption dans l'IR du complexe correspondant à l'hydrazide H_4.

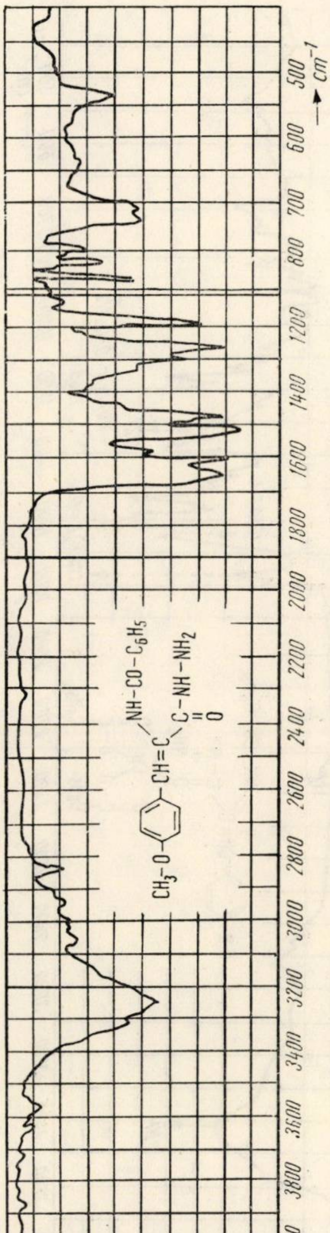


Fig. 3. — Spectre d'absorption dans l'IR de l'hydrazide H_4.

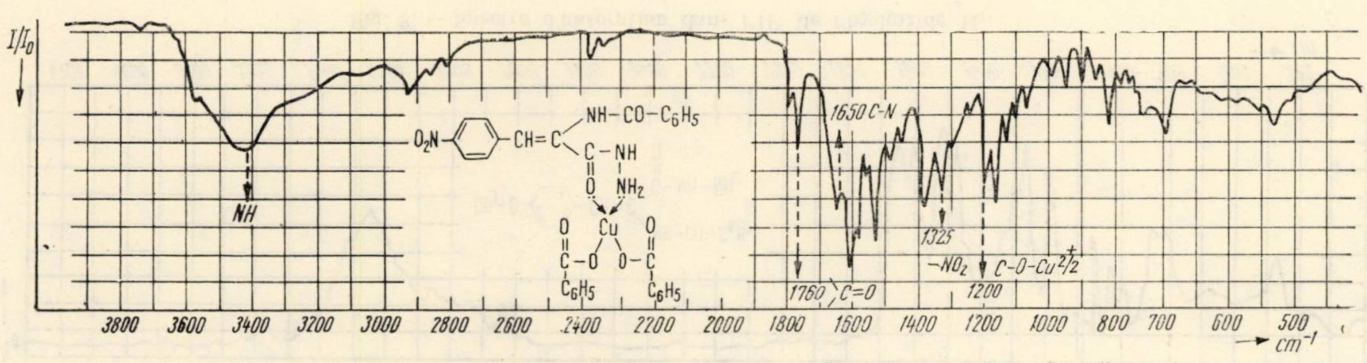


Fig. 4. — Spectre d'absorption dans l'IR du complexe correspondant à l'hydrazide H_2.

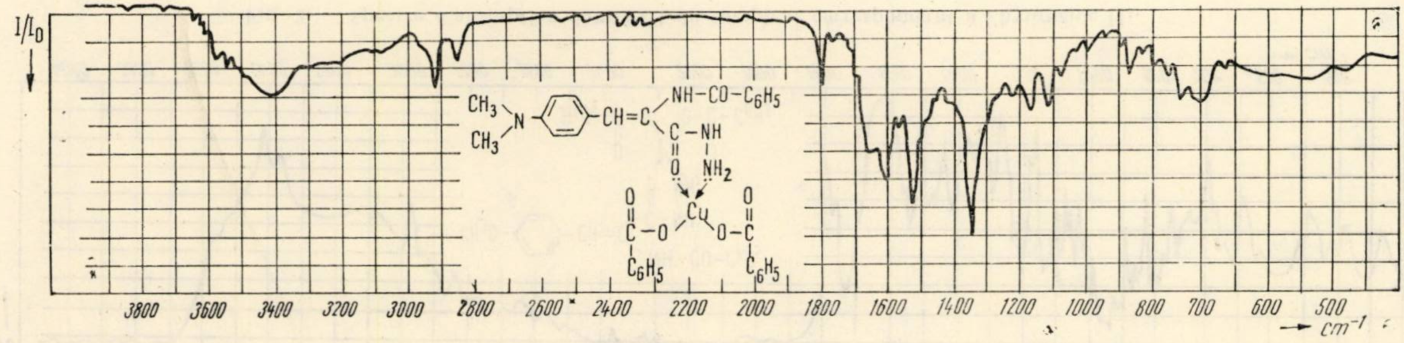


Fig. 5. — Spectre d'absorption dans l'IR du complexe correspondant à l'hydrazide H_3.

Pour l'élaboration de cette étude nous avons reçu une aide précieuse de la part du Dr E. Segal, Maître de conférences, et de D. Fătu, Préparateur à la Chaire de Chimie Physique de la Faculté de Chimie de l'Université de Bucarest (Directeur : Pr Dr I. G. Murgulescu). Nous les remercions vivement pour l'assistance accordée.

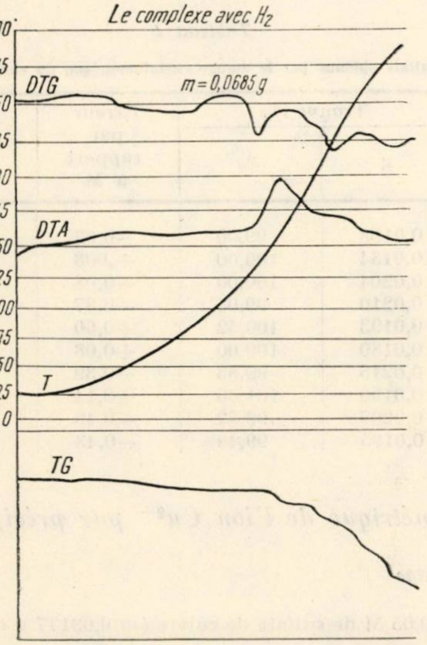
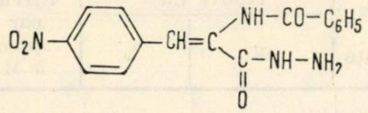


Fig. 6. — Graphique représentant l'analyse thermo-gravimétrique et thermo-différentielle du complexe correspondant à l'hydrazide H_2.

(T. G., courbe d'analyse termo-gravimétrique ; D.T.A. courbe d'analyse thermo-différentielle ; D.T.G., dérivée de la courbe d'analyse thermo-gravimétrique ; *T*, température)

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dosage chélatométrique du compose H_2 (hydrazide de l'acide α-benzolyamino-*p*-nitro-cinnamique)



Technique du dosage

A 3 ml de solution 0,05 M de sulfate de cuivre, diluée avec 25 ml d'eau chaude, on ajoute 5 ml de solution 0,4 p. 100 de H_2, en diméthylformamide, 5 ml de solution 1 p. 100 de tartrate de sodium (pour la complexation de l'ion Cu^{2+} en excès) et 5 ml de solution 1 p. 100 de benzoate de sodium. Après refrodissement on complète au signe dans un ballon jaugé de 50 ml avec de l'eau distillée. On filtre par un filtre quantitatif sec. Dans une épreuve de 15 ml de filtrat on exécute le dosage du cuivre d'après la méthode de Zimmer-Herzog. On exécute parallèlement une épreuve-témoin.

Pour les calculs il faut tenir compte du fait qu'un ml de complexon III 0,01 M correspond à 0,003263 g de H_2.

Les résultats des déterminations effectuées sont inscrits au tableau 1.

Tableau 1

Résultats obtenus par le dosage chélatométrique du composé H_2

N°	Poids H_2 (g)	Trouvé H_2		Erreur par rapport à M	Calcul statistique
		g	%		
1	0,0200	0,0198	99,00	−0,92	M = 99,92
2	0,0184	0,0184	100,00	+,008	n = 10
3	0,0204	0,0204	100,00	+0,08	S = ± 0,5260
4	0,0212	0,0210	99,05	−0,87	S_M = ± 0,0277
5	0,0192	0,0193	100,52	+0,60	
6	0,0180	0,0180	100,00	+0,08	α = 0,95
7	0,0216	0,0215	99,53	−0,39	t_α = 2,26
8	0,0188	0,0190	101,06	+0,14	
9	0,0208	0,0207	99,52	−0,40	A = 99,92±0,0626
10	0,0196	0,0195	99,49	−0,43	

Dosage gravimétrique de l'ion Cu^{2+} par précipitation au H_2

Technique du dosage

10 ml de solution 0,05 M de sulfate de cuivre (= 0,03177 g de l'ion Cu^{2+}) ont été dilués avec 25 ml d'eau chaude et l'on a ajouté une solution, préparée par la dissolution de 0,20 g de H_2 en diméthylformamide, et ensuite 20 ml de solution 1 p. 100 de benzoate de sodium. Le précipité, séparé à l'aide d'un creuset filtrant 1. G 4, a été lavé plusieurs fois avec de faibles quantités de méthanol et séché sous vide.

Le facteur de transformation est de 0,10052 ; log $f = \bar{1}{,}00225$.

Les résultats des déterminations effectuées sont donnés au tableau 2.

Tableau 2

Résultats obtenus par le dosage du Cu^{2+} (par précipitation avec H_2)

N°	Poids Cu^{2+} (g)	Poids du précipité	Trouvé Cu^{2+}		Erreur par rapport à M	Calcul statistique
			g	%		
1	0,031770	0,3160	0,0317657	99,98	−0,01	M = 99,99
2	0,0333585	0,3317	0,0333438	99,95	−0,04	n = 10
3	0,0314523	0,3130	0,0314635	100,03	+0,04	
4	0,0324054	0,3225	0,0324200	100,04	+0,05	S = ± 0,0347
5	0,034947	0,3477	0,0349516	100,01	+0,02	
6	0,0305092	0,3034	0,030500	99,96	−0,03	S_M = ± 0,011
7	0,0301915	0,3002	0,0301771	99,95	−0,04	α = 0,95
8	0,0330408	0,3286	0,0330323	99,97	−0,02	
9	0,0320877	0,3193	0,0320971	100,02	+0,03	A = 99,99 ± 0,02486
10	0,0311346	0,3098	0,0311421	100,02	+0,03	

Pour les complexes formés par la réaction entre les hydrazides H_2, H_3 et H_4 et l'ion Cu^{2+}, en présence de l'anion $C_6H_5COO^-$, nous avons dosé l'azote selon la méthode de Kyeldahl-Parnas Wagner, ainsi que le cuivre, gravimétriquement.

Ainsi pour le complexe correspondant au composé H_2 :

Calculé : N 8,86 ; Cu 10,05%
Trouvé : N 8,81 ; Cu 10,12%

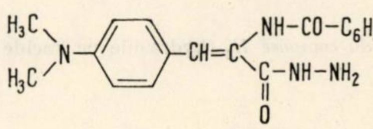
pour le complexe formé par H_3 :

Calculé : N 8,89 ; Cu 10,08%
Trouvé : N 8,92 ; Cu 10,12%

et, enfin, pour celui correspondant à H_4 :

Calculé : N 6,80 ; Cu 10,29%
Trouvé : N 6,77 ; Cu 10,33%

Dosage chélatométrique du composé H_3 (hydrazide de l'acide α-benzoylamino-*p*-diméthylamino-cinnamique)



Le dosage s'effectue selon la même technique utilisée dans le cas du composé H_2.

Pour les calculs, il faut tenir compte du fait qu'un ml de solution de complexon III 0,01 M correspond à 0,0032438 g de H_3.

Les résultats des déterminations effectuées sont inscrits au tableau 3.

Tableau 3

Résultats obtenus par le dosage chélatométrique du composé H_3

N°	Poids H_3 (g)	Trouvé H_3		Erreur par rapport à M	Calcul statistique
		g	%		
1	0,0200	0,0202	101,00	+0,90	M = 100,10
2	0,0216	0,0216	100,00	−0,10	n = 10
3	0,0204	0,0203	99,51	−0,59	S = ± 0,6403
4	0,0180	0,0180	100,00	−0,10	S_M = ± 0,2024
5	0,0192	0,0194	101,04	+0,94	
6	0,0208	0,0207	99,52	−0,58	α = 0,95
7	0,0184	0,0185	100,54	+0,44	
8	0,0212	0,0213	100,47	+0,37	t_α = 2,26
9	0,0196	0,0195	99,49	−0,61	A = 100,10±0,4574
10	0,0188	0,0187	99,46	−0,64	

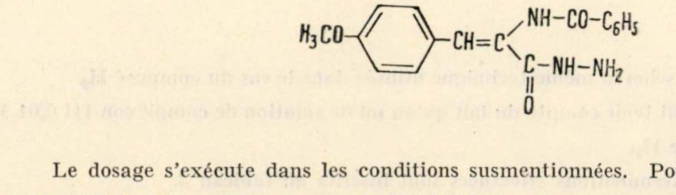
Le dosage gravimétrique de l'ion Cu^{2+} par précipitation au H_3 s'exécute selon la technique présentée pour le produit H_2. Le facteur de transformation = 0,10083 ; $\log f = \bar{1},00360$. Les résultats des déterminations sont inscrits au tableau 4.

Tableau 4

Résultats obtenus par le dosage du Cu^{2+} (par précipitation avec H_3)

N°	Poids Cu^{2+} (g)	Poids du précipité	Trouvé Cu^{2+}		Erreur par rapport à M	Calcul statistique
			g	%		
1	0,031770	0,3151	0,0317723	100,00	+0,01	M = 99,99
2	0,0301915	0,2993	0,030180	99,96	−0,03	n = 10
3	0,0305092	0,3025	0,0305021	99,97	−0,02	S = ± 0,0343
4	0,0314523	0,3120	0,031460	100,02	+0,03	S_M = ± 0,0108
5	0,0324053	0,3215	0,0324176	100,03	+0,04	
6	0,034947	0,3467	0,0349583	100,03	+0,04	α = 0,95
7	0,0333585	0,3307	0,0333446	99,95	−0,04	
8	0,0320877	0,3181	0,0320746	99,95	−0,04	A = 99,99 ± 0,0244
9	0,0330408	0,3278	0,0330530	100,03	+0,04	
10	0,0311346	0,3087	0,0311271	99,97	−0,02	

Dosage chélatométrique du composé H_4 (hydrazide de l'acide α-benzoylamino-*p*-méthoxycinnamique)



Le dosage s'exécute dans les conditions susmentionnées. Pour les calculs il faut tenir compte du fait qu'un ml de complexon III 0,01 M correspond à 0,0031134 g de H_4 (tableau 5).

Tableau 5

Résultats obtenus par le dosage chélatométrique du composé H_4

N°	Poids H_4 (g)	Trouvé H_4		Erreur par rapport à M	Calcul statistique
		g	%		
1	0,0200	0,0200	100,00	+0,04	M = 99,96
2	0,0216	0,0215	99,53	−0,43	n = 10
3	0,0180	0,0180	100,00	+0,04	S = ± 0,5162
4	0,0196	0,0195	99,49	−0,47	S_M = ± 0,1632
5	0,0208	0,0208	100,00	+0,04	
6	0,0188	0,0190	101,06	+1,10	α = 0,95
7	0,0204	0,0203	99,51	−0,45	t_α = 2,26
8	0,0192	0,0193	100,52	+0,56	
9	0,0212	0,0212	100,00	+0,04	A = 99,96 ± 0,3688
10	0,0184	0,0183	99,45	−0,51	

Le dosage gravimétrique de l'ion Cu^{2+} par précipitation au H_4 a été effectué dans les mêmes conditions que pour les produits H_2 et H_3.

Le facteur de transformation = 0,10296 ; log $f = \bar{1},01267$.

Les résultats des déterminations sont inscrits au tableau 6.

Tableau 6

Résultats obtenus par le dosage du Cu^{2+} (par précipitation avec H_4)

N°	Poids Cu^{2+} (g)	Poids du précipité	Trouvé Cu^{2+}		Erreur par rapport à M	Calcul statistique
			g	%		
1	0,031770	0,3086	0,031772	100,00	+0,01	M = 99,99
2	0,0311346	0,3023	0,031125	99,96	−0,03	n = 10
3	0,034947	0,3394	0,0349446	99,99	0,00	S = ± 0,0277
4	0,0324054	0,3148	0,0324138	100,02	+0,03	S_M = ± 0,0087
5	0,0301915	0,2931	0,0301778	99,95	−0,04	α = 0,95
6	0,0330408	0,3210	0,0330500	100,02	+0,03	
7	0,0333585	0,3239	0,0333484	99,96	−0,03	A = 99,99 ± 0,0196
8	0,0314523	0,3054	0,0314442	99,97	−0,02	
9	0,0305092	0,2964	0,0305178	100,02	+0,03	
10	0,0320877	0,3117	0,0320928	100,01	+0,02	

CONCLUSIONS

Nous avons effectué dans le présent travail une étude analytique des complexes formés par certaines hydrazides de l'acide α-benzoylamino-cinnamique, nouvellement synthétisées, avec l'ion Cu^{2+}, en présence du benzoate de sodium.

Le rapport de réaction entre l'hydrazide et l'ion Cu^{2+} a été établi sur la base des données analytiques, obtenues lors de la détermination chélatométrique, indirectement, de l'hydrazide et par dosage pondéral de l'ion Cu^{2+} (méthode gravimétrique rapide). Le calcul statistique effectué sur les résultats de ces dosages, indique que les méthodes sont exactes, les erreurs étant comprises entre les limites admissibles.

Nous avons déterminé la stabilité des complexes en fonction de la température, par analyses thermo-gravimétrique et thermo-différentielle.

La formulation proposée pour les chélates, qui résultent de la réaction entre les hydrazides et l'ion Cu^{2+} en présence du benzoate de sodium, a été confirmée par des méthodes physiques d'analyse, comme l'analyse des spectres électroniques en UV et visible et l'étude spectroscopique en IR. Nous avons également obtenu des données concluantes, quant à la structure, par détermination de la conductibilité électrique.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 1063–1066 (1967)

SOME THEORETICAL CONSIDERATIONS OF FREE BENZOCYCLOBUTADIENE DIMERIZATION

M. D. GHEORGHIU and MARGARETA AVRAM

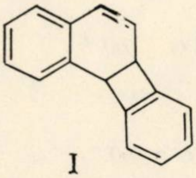
Laboratory of Organic Chemistry, Polytehnic Institute "Gh. Gheorghiu-Dej", str. Polizu, 1
Bucharest

Received April 26, 1967

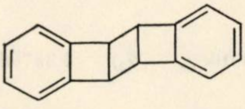
Starting from molecular functions calculated by the HMO method it is shown that Cava's scheme for free benzocyclobutadiene dimerization is consistent with Woodward and Hoffmann symmetry orbitals conditions for a concerted reaction of Diels-Alder type and for a *cis* configuration in the transition state.

Using Fukui's perturbation formula of the total π-stabilization energy in the transition state it is shown that cyclopentadiene is a better trapping agent for benzocyclobutadiene than benzocyclobutadiene itself, which is consistent with experimental facts.

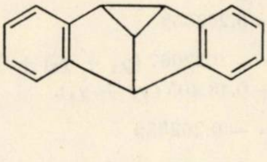
The elusive benzocyclobutadiene was supposed to be intermediate for three reactions which give three different dimerization products I,[1] II[2] and III[3]:



I



II trans



III

Hückel Molecular Orbitals calculations performed by J. D. Roberts, A. Streitwieser and C. Regan on benzocyclobutadiene,[4] while showing a high resonance energy (2.83β) do not explain the instability of the molecule. The high values of free valence indices cannot account for the course of free benzocyclobutadiene dimerization, but only for its dienophile behaviour.

---

[1] M. P. CAVA and N. R. NAPIER, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 500 (1956); **79**, 1701 (1957); **80**, 2255 (1958); M. P. CAVA and M. J. MITCHELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5409 (1959); M. P. CAVA, *Bull. Soc. chim. France*, **1959**, 1744; W. BAKER and J. F. W. MCOMIE, *Chem. Soc. Special Publ.*, **12**, 49 (1958); W. BAKER and J. F. W. MCOMIE in "Nonbenzenoid Aromatic Compounds". D. GINSBURG, Editor, Interscience, New York, 1959, p. 61.

[2] M. AVRAM, D. DINU and C. D. NENITZESCU, *Chem. and Ind.*, **1959**, 257; M. AVRAM, D. DINU, G. MATEESCU and C. D. NENITZESCU, *Chem. Ber.*, **93**, 1789 (1960); M. AVRAM, G. D. MATEESCU, D. DINU, I. G. DINULESCU and C. D. NENITZESCU, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **9**, 437 (1961); G. MATEESCU, M. AVRAM, D. DINU and C. D. NENITZESCU, *Studii şi Cercetări Chim., Acad. R.P.R.*, **9**, 427 (1961).

[3] G. F. EMERSON, L. WATTS and R. PETTIT, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 131 (1965).

[4] J. D. ROBERTS, A. STREITWIESER and C. N. REGAN, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 4579 (1952).

Starting from considerations on the symmetry of frontier orbitals [5] it is possible to show that Cava's formulation of the benzocyclobutadiene dimerization as Diels-Alder reaction is correct :

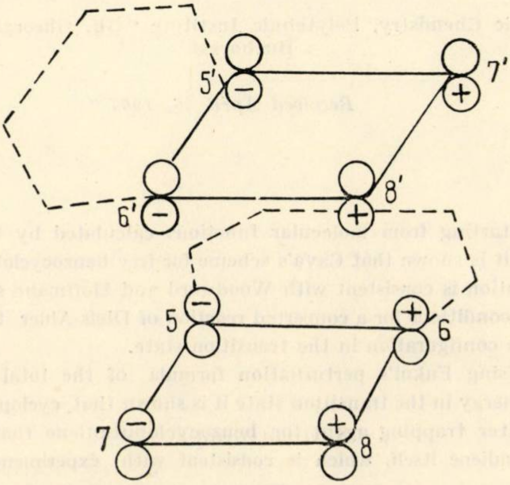


Fig. 1. — Transition state of dimerization of benzocyclobutadiene built on the basis of HMO (ψ_4 and ψ_5 are the frontier orbitals with energy E_4 and E_5 respectively).

$$E_4 = 0.26235\beta$$

$$\psi_4 = -\,0.22067\,(\chi_1 + \chi_4) + 0.29916(\chi_2 + \chi_3) - 0.35706(\chi_5 + \chi_6) + \\ + 0.48.405\,(\chi_7 + \chi_8).$$

$$E_5 = -\,0.26235\beta$$

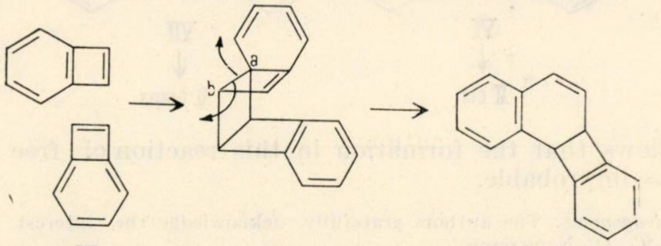
$$\psi_5 = .0.22067\,(\chi_1 - \chi_4) - 0.29916\,(\chi_2 - \chi_3) - 0.35706\,(\chi_5 - \chi_6) \\ -\,0.48405\,(\chi_7 - \chi_8)$$

It has to be stressed that the stability of the Diels-Alder reaction transition states (due to π-electrons) as calculated from Fukui's formula[6] (see Appendix) increases in the series of reaction : cyclopentadiene dimerization, benzocyclobutadiene dimerization and the Diels-Alder reaction between benzocyclobutadiene and cyclopentadiene. This accounts for the cyclopentadiene being a good trapping agent and for the low diene reactivity of benzocyclobutadiene.

[5] R. B. Woodward and R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4388 (1965) ; H. C. Longuet-Higgins and E. W. Abrahamson, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2046 (1965) ; K. Fukui, *Tetrahedron Letters* **1965**, 2009.

[6] K. Fukui in "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology", P.O. Löwdin and B. Pullman Editors, Academic Press Inc., New York, N.Y. 1964, p. 525.

The formation of compound I from the intermediate V should take place by a conrotatory electrocyclic reaction (since the system is subject to geometrical constraints, we must also consider the disrotatory possibility, however this would require high temperature, which is not the case).



IV V I

The theory of electrocyclic reactions, originally applied only to monocyclic systems[5] was extended to polycyclic systems by Dewar,[7] who explains such reactions by Evans' idea concerning the aromatic-like transition states. In many cases this can be solved by perturbation theory.

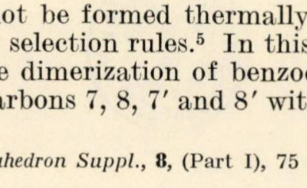
It is interesting to note that each ring in polycyclic systems behaves independently, i.e. if containing $4n + 2\pi$ electrons it is aromatic, and if containing $4\,n\pi$ electrons it is antiaromatic.

This rule may be applied also for transition states which involve a delocalization of π electrons over $4n + 2$ or $4n$ atoms.

The Cava intermediate V may be considered to undergo an electrocyclic reaction at a – b bond to form the isolable dimer I.

The opening of a four-membered ring should be conrotatory since a four-membered ring can be aromatic only if containing one β of inverted sign. For the adjacent aromatic ring which is being formed, all *p*-orbitals can be drawn in phase, i.e. all β are positive.

Schematically such a transition state could be represented by Va, noncolinear hybrid orbitals being formed at the two carbon atoms *a* and *b*.

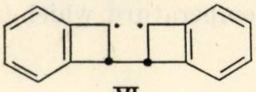


Va

The dimer II cannot be formed thermally in a concerted reaction, since this is forbidden by selection rules.[5] In this reaction only the isomer *anti* was isolated.[2] If the dimerization of benzocyclobutadiene proceeded stepwise (involving the carbons 7, 8, 7′ and 8′ with the highest free valence indices [4]) the reaction should not be stereospecific; the diradical VI should yield the *cis* dimer, and VII the *trans* isomer:

---

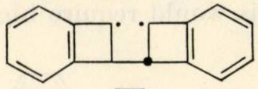
[7] M. J. S. DEWAR, *Tetrahedron Suppl.*, **8**, (Part I), 75 (1966).



VI

↓

II cis



VII

↓

II trans

It follows that the formation in this reaction of free benzocyclobutadiene is improbable.

Acknowledgement: The authors gratefully acknowledge the interest shown in this work by Prof. C. D. Nenitzescu.

Appendix

The total π stabilization energy (δE_π) in the transition state is given by the second-order perturbation theory as [5]:

$$\delta E_\pi = 2\left(\sum_i^{occ}\sum_j^{unocc} - \sum_i^{unocc}\sum_j^{occ}\right)\frac{(c_{1i}\,c_{1j} + c_{4i}\,c_{2j})^2}{E_i - E_j}\beta^2$$

where C_{1i} and C_{4i} represent the coefficient of the AO's on carbon 1 and 4 of the *i*th MO of diene;

C_{1j} and C_{2j} are the coefficients of the AO's on carbon 1 and 2 of *j*th MO of dienophile;

β is the resonance integral between the two reacting AO's of both diene and dienophile (we adopt the idea of concerted Diels-Alder reaction mechanism).

The conclusions of reactivity order (see above) are the same if we consider only the frontier molecular orbitals [8] i.e.:

$$\delta E'_\pi = \left[\frac{(c_{1i}^{occ}\,c_{1j}^{unocc} + c_{4i}^{occ}\,c_{2j}^{unocc})^2}{E_i^{occ} - E_j^{unocc}} - \frac{(c_{1i}^{unocc}\,c_{1j}^{occ} + c_{4i}^{unocc}\,c_{2j}^{occ})^2}{E_i^{unocc} - E_j^{occ}}\right]2\beta^2$$

---

[8] for the origin of cyclopentadienone reactivity see also E. W. Garbish Jr. and Richard F. Sprecher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3435 (1966).

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

BERICHTIGUNG

Da die Autoren-Korrekturen zur Arbeit „Komplexe der dreiwertigen Metalle mit organischen Hydroxysäuren. XXIV. Spektrophotometrische Untersuchung der Ferritartrate" in Heft Nr. 7 mit Verspätung eintrafen, wird der Leser gebeten gefl. folgende Berichtigungen durchnehmen zu wollen:

Seite	Zeile	muß es richtig heißen
805	1, Tabelle 1	$A = h_2 E_2 a_1 b_1 \ldots$
	vorletzte der Tabelle 1	$B = E\,[(a_2 + b_2) - (a_1 + b_1)]$
806	5, letzte Spalte, Tabelle 2	0,960 ±
	1, letzte Spalte, Tabelle 3	0,532
807	vorletzte, Spalte 4, Tabelle 4	0,200
808	10 von unten	$(a - x)\,(b - x)$
	5 von unten	$\log(\cdots) = n \log h$
809	vorletzte, Spalte 8, Tabelle 6	3,510

La **REVUE ROUMAINE DE CHIMIE** paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** – Tirana ■ R. D. ALLEMANDE, **Deutscher Buch-Exp. und -Import, GmbH**, Leninstrasse 16–701 Leipzig ■ R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner**, POB 68 – 34 Munich ; **W. E. Saarbach,** POB 1510–6, Cologne ■ AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Selzgries 16 – Vienne XX ■ BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean – Bruxelles ■ R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan – Sofia ■ R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 – Pékin ■ R. P. D. CORÉENNE, **Chulphanmul** – Pyong-Yang ■ CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48 San Pedro – La Havane ■ ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 – Barcelone ■ ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE, **Fam Book Service,** 69 Fifth Avenue Suite 8 F—New York 10003, N.Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave., St. Louis, Missouri 63105 ■ FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 – Helsinki ■ FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur – Paris 2 ■ GRANDE-BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough, Northants ■ HONGRIE, **Kultura,** POB 149 – Budapest 62 ■ ISRAËL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street — Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street – Tel-Aviv ■ ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 – Rome ■ JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku – Tokyo ■ R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ■ NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 – Oslo ■ PAYS-BAS, **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 – Amsterdam ■ POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 – Varsovie ■ PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade – Lisbonne ■ SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgatan 2 – Stockholm 16 ■ SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 – Zurich ■ TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 – Prague I ■ U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou – G-200 ■ R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 – Hanoï ■ R. S. F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 – Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica – Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 – Belgrade.

En Roumanie, vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1967 NOV 2 8

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală** (Traité de biochimie végétale), Ire partie, **Fitochimie**, Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei; IIe vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei, IIIe vol., 773 p., 35 lei.

V. GHEȚIE et V. MICUȘAN, **Analiza imunochimică. Teorie și practică** (Analyse immuno-chimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacții chimice induse de radiațiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari și virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et P. VÎLCEANU, **Chimia compușilor organici ai fosforului și ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAȘ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

À PARAÎTRE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală** (Traité de biochimie végétale), Ire partie, **Fitochimie**, IVe vol.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compușilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires).

I. P. „Informația" – c. 5596

43426

Lei 12

F 1103

R

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

TOME 12
N° 9
Septembre 1967

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

12, 1067–1168 (1967), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C.D. NENIȚESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Rédacteurs en chef adjoints :

A.T. BALABAN et V.E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Pr G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :
REVUE ROUMAINE DE CHIMIE
23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie.

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT ORSZÁGOS
1883

Tome 12, N° 9 Septembre 1967

Page

I.G. MURGULESCU et IULIANA VARTIRES, Sur le potentiel standard des films de cuivre minces . . . . 1069–1076 ✓

I.G. MURGULESCU and LETIȚIA TOPOR, Thermodynamical data of molten rubidium and caesium halides from vapour pressure determinations . . . 1077–1083

I. VLAGIU and J. PĂUN, Kinetics of the γ-ray homogeneous polymerization of acrylonitrile. I. The determination of transfer constants 1085–1094

T. GOINA, I. RISTEA and MARIA MUNTEANU, Determination of the neutralization heat of the monopyrogallolboric acid 1095–1098

I. BURLACU et S. LICĂ, L'amélioration des caractéristiques électriques des accumulateurs du type Zn(KOH) AgO par certaines additions dans l'électrolyte 1099–1106 ✓

G. POPA and V. MAGEARU, Investigation on the formation in solution of the complex combinations of Co(II) and Ni(II) with diethylamine by means of the "metal-complex" electrode $Ag \mid [Ag(Et_2NH)_2]^+, Et_2NH$ 1107–1113

I. GRECU et MARIA NEAMȚU, Combinaisons complexes des thiosemicarbazones. II. Chlorures thiosemicarbazon-mercure(II) 1115–1121

N. PASCU, L'utilisation de la spectrométrie *gamma* pour la détermination de l'or des minerais aurifères indigènes par radio-activation par neutrons thermiques 1123–1126

I. GAVĂT, CORNELIA COSTEA and AL. DRĂGĂNESCU, Catalytic activity of pyrolyzed urea–formaldehyde polymers and of some melamine and benzoguanamine condensation polymers with substances containing CO groups . . . . 1127–1131 ✓

G.V. BOYD, Calculation of the reactivity of 2,4,6-trimethylpyrylium ion by a refined HMO method 1133–1135

H.H. MANTSCH, W. SEIFFERT and V. ZANKER, The high resolution nuclear magnetic resonance spectrum of acridine-N-oxide. 1137–1139

D. ZĂVOIANU et F. COCOU, Recherches sur l'hydrolyse des nitriles. IX. L'effet de l'α-méthylation sur la réactivité des α-*n*-alcoyl-phénylacétonitriles. . . 1141–1153

L. SZOTYORI, L. FEY, N. ALMÁSI und ERIKA HAMBURG, Die Reaktiön zwischen Natriumalkoxiden und Halogenketonen. V. Einwirkung des Natriummethoxides auf *p*-, *m*- und *o*-Methyl-α-brom-propiophenon. . . . . 1155–1168 ✓

Rev. Roumaine Chim. **12**, 1067–1168 (1967), Bucarest

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1069 – 1076 (1967)

SUR LE POTENTIEL STANDARD DES FILMS DE CUIVRE MINCES

I.G. MURGULESCU et IULIANA VARTIRES

Institut de Chimie physique de l'Académie, Bucarest, str. Galaţi, 31

Reçu le 25 avril 1967

On a déterminé le potentiel standard Cu/Cu^+ par mesurage des forces électromotrices à des piles ayant la forme Cu/Cu Cl (solution saturée) HCl (m)/(H_2)Pt, où l'électrode de cuivre était formée par des films métalliques minces, de diverses épaisseurs, préparés par évaporation sous vide. Les valeurs obtenues diffèrent de celles réalisées par l'utilisation d'électrodes massives de cuivre et les différences sont d'autant plus grandes que les films sont plus minces. On explique le phénomène et l'on signale la corrélation du potentiel standard/ /diminution de la chaleur de sublimation du métal dans les films minces.

INTRODUCTION

Le comportement électrochimique d'un métal dépend de son état physique et des conditions électriques sur l'interface métal/électrolyte.[1] Pour mettre en évidence l'influence de l'état du métal, on a effectué des recherches électrochimiques avec : des électrodes de diverses provenances, des monocristaux, des couches obtenues par électrodépôts, des films obtenus par évaporation sous vide, des poudres, etc.

Dans le cas du cuivre, on a étudié les électrodes formées de monocristaux ou de poudres. Ainsi Targert[2] a-t-il démontré que les monocristaux de cuivre présentent une anisotropie électrochimique ; aux diverses faces du monocristal correspondent les potentiels d'électrode qui diffèrent entr'eux de quelques millivolts. Ultérieurement, Jenkins[3] et Bertocci[4], en reprenant l'étude électrochimique des monocristaux de cuivre, attribuent les différences de potentiel signalées par Targert plutôt à la cynétique des processus d'interface métal/électrolyte qu'aux différences d'état thermodynamique des diverses orientations du monocristal.

---

[1] H. Gerischer, dans «The surface chemistry of metals and semiconductors », ed. Harry C. Gatos, New-York, 1960, p. 177.

[2] W.E. Targert et W.P. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 86 (1955).

[3] H. Jenkins et U. Bertocci, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 517 (1965).

[4] U. Bertocci, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 604 (1966).

Les recherches effectuées par Hüttig et Herrmann,[5] ainsi que par Trümpler[6, 7] sur les électrodes de cuivre finement divisé, ont permis de constater une négativation des potentiels stationnaires d'électrode, dont l'intensité dépend des conditions de préparation de la poudre.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier le comportement électrochimique des films de cuivre minces, obtenus sur un support de verre, par évaporation sous vide, tout en mesurant leurs potentiels réversibles d'électrode. On a utilisé des films d'épaisseur allant de 45 Å à 650 Å.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

a) *Préparation de l'électrode de cuivre.* Les films ont été obtenus par évaporation thermique du cuivre sous vide revêtant un filament de molybdène, au moyen de l'installation décrite dans un travail antérieur.[8]

Afin de réaliser une atmosphère inerte dans l'enceinte d'évaporation de l'installation, on a procédé au préalable, à un lavage durant une demi-heure, avec de l'argon purifié.[9] Dans ce dessein on fixe d'abord le débit d'argon de façon à maintenir une pression d'environ 10^{-1} torr dans l'enceinte d'évaporation. C'est toujours à cette pression que l'on a effectué un bombardement ionique, en utilisant une tension de 1,5 kV, pendant 10 minutes. Le dégazage des supports est fait à une température de 350°, 4 heures durant, à une pression de 10^{-5} torr. On a choisi une vitesse de dépôt allant de 60 à 70 Å/mn.

Nous avons tâché de maintenir aussi constants que possible les principaux facteurs qui influent sur la structure du film, en ne modifiant — d'une détermination à l'autre — que la durée du dépôt, afin d'obtenir des couches de diverses épaisseurs. L'épaisseur du film a été déterminée par un dosage chimique du cuivre, selon la méthode colorimétrique de Sandell.[10]

b) *Matériaux.* Pour la préparation des solutions, nous avons employé de l'eau triplement distillée et du HCl Merck, dont la concentration a été établie par titrage. Le chlorure cuivreux a été préparé selon la méthode de Denigès, des substances *p.a.*[11]

Les mesurages de potentiel des piles ont été effectués dans des solutions désaérées, par barbotage pendant 8 heures, dans un courant d'hydrogène purifié, d'après la méthode décrite ci-dessus.

c) *Mesurages électrochimiques.* Aussitôt enlevés de l'enceinte sous vide, les films sont introduits dans la cellule pour mesurages électrochimiques (fig. 1). Puisque pendant la manipulation dans l'air les films de cuivre s'oxydent partiellement, la cellule est munie d'une électrode en platine poli, nécessaire à la réduction cathodique des films. On obtient cette réduction par un courant cathodique de 30 μA, tout en barbotant continuellement de l'hydrogène à travers la cellule. La durée nécessaire à la réduction a été établie en poursuivant à l'oscillographe le transient du potentiel cathodique.

---

[5] G.H. Hüttig et E. Herrmann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **247**, 235 (1941).

[6] N. Ibl et G. Trümpler, *Helv. Chim. Acta*, **180**, 1370 (1950).

[7] H.E. Hintermann, «Über das elektrochemische Verhalten dünner in Vakuum aufgedampfter Silberschichten» (Thèse).

[8] I.G. Murgulescu, I. Vartires et O. Radovici, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 215 (1967).

[9] I.G. Murgulescu, O. Radovici et N. Totir, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 231 (1967).

[10] E.B. Sandell, «Colorimetric determination of traces of metals», Third Ed. revised and enlarged Interscience Publ., New York, 1959, p. 819.

[11] «Handbook of Preparative Inorganic Chemistry» IIe vol., éd. 2e, New York, Londres, Ed. Georg Brauer, 1963, p. 1005.

Après la réduction de la couche d'oxyde formée sur le film de cuivre, la solution d'électrolyse est éliminée et remplacée par une autre, prise dans le scrubber de désaérage. Sous un courant d'hydrogène, on y ajoute un excès de $CuCl$. Comme électrode de référence, on a utilisé une électrode d'hydrogène afin d'éviter les potentiels de diffusion.

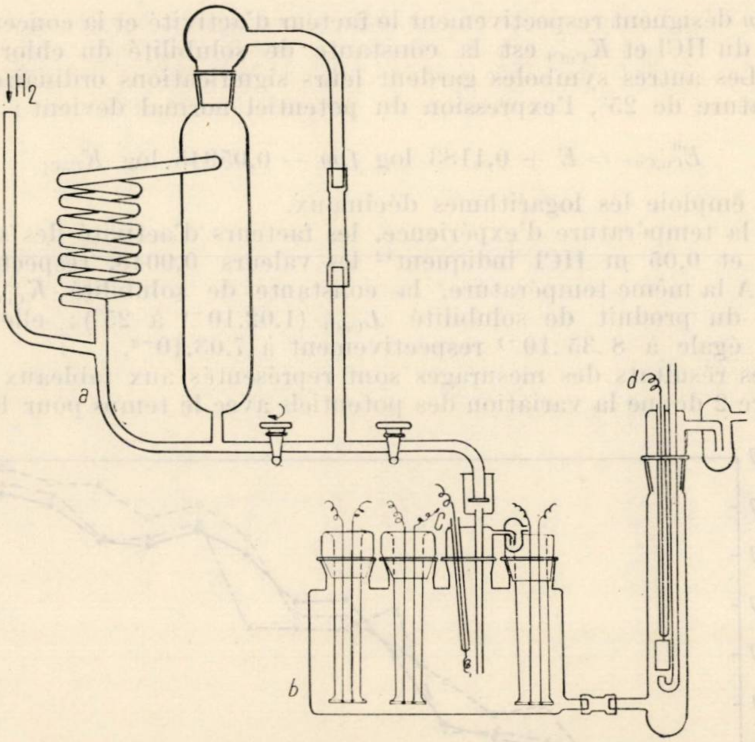


Fig. 1. — La cellule électrochimique et le scrubber de désaérage.
a Le scrubber de désaérage ; *b* la cellule électrochimique ; *c* l'électrode de platine poli ; *d* l'électrode d'hydrogène.

On a construit ainsi la pile galvanique :

$$Cu/CuCl\ (\text{sol sat})\ HCl\ (m)\ /\ (H_2)Pt\ .$$

Notre choix a porté sur les solutions 0,01 m, et 0,05 m HCl, parceque les grandes concentrations de l'ion Cl^- favorisent la formation d'ions complexes $CuCl_2^-$, tandis qu'une acidité trop faible favorise l'apparition des ions Cu^{++}.

Les forces électromotrices ont été mesurées avec un potentiomètre Feussener, dont la précision était de 0,01 mV. Les déterminations ont été faites à la température de 25°, maintenue constante à $\pm 0{,}02°$ à l'aide d'un thermostat Wöbser.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans la pile étudiée, la réaction électrochimique est :

$$Cu^+ + \frac{1}{2} H_2(g) \rightleftharpoons Cu\ (s) + H^+.$$

Sa force électromotrice est donnée par l'équation ;

$$E = E^0_{\mathrm{Cu,Cu^+}} - \frac{2RT}{F} \ln f.m + \frac{RT}{F} \ln K_{\mathrm{Cu\,Cl}} \quad (1)$$

où f et m désignent respectivement le facteur d'activité et la concentration molaire du HCl et K_{CuCl} est la constante de solubilité du chlorure cuivreux. Les autres symboles gardent leurs significations ordinaires. A la température de 25°, l'expression du potentiel normal devient :

$$E^0_{\mathrm{Cu,Cu^+}} = E + 0{,}1183 \log f.m - 0{,}05945 \log K_{\mathrm{CuCl}} \quad (2)$$

où l'on emploie les logarithmes décimaux.

A la température d'expérience, les facteurs d'activité des solutions 0,01 m et 0,05 m HCl indiquent[12] les valeurs 0,9048, respectivement 0,8304. A la même température, la constante de solubilité K_{CuCl} a été évaluée du produit de solubilité L_{CuCl} ($1.02.10^{-6}$ à 25°) ; elle a été trouvée égale à $8.35.10^{-7}$ respectivement à $7.03.10^{-7}$.

Les résultats des mesurages sont représentés aux tableaux 1 et 2. La figure 2 donne la variation des potentiels avec le temps pour les films de 100 Å d'épaisseur. Les potentiels augmentent généralement avec le temps et tendent vers une valeur limite. Dans le cas des films minces, l'augmentation a lieu par des oscillations visibles, tandis que dans le cas des films plus épais, l'augmentation est plus uniforme.

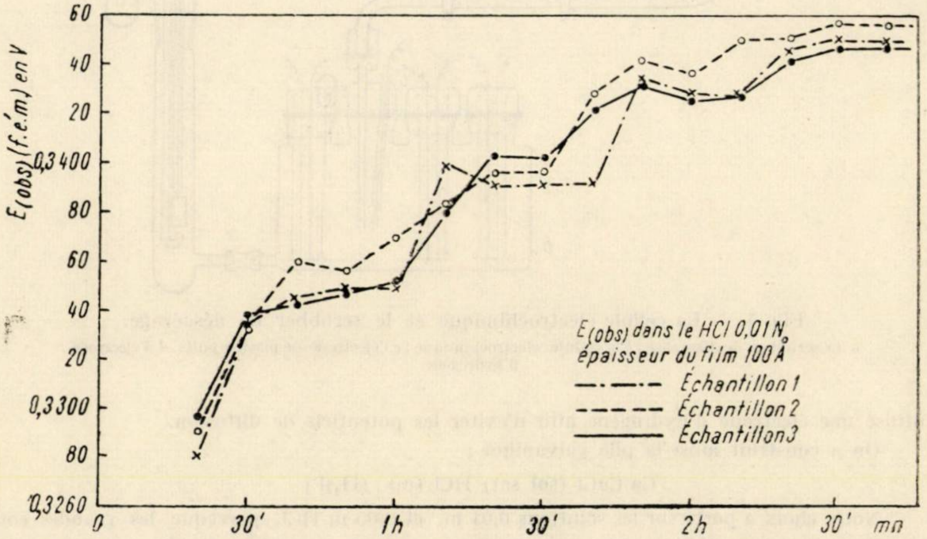


Fig. 2. — La variation des potentiels en V avec le temps en minutes, pour les films de 100 Å d'épaisseur.

Dans les tableaux 1 et 2 on donne les potentiels normaux en fonction de l'épaisseur des films, calculés des valeurs expérimentales station-

---

[12] B.E. Conway, «Electrochemical Data», Amsterdam — Houston — Londres, 1952, 93.

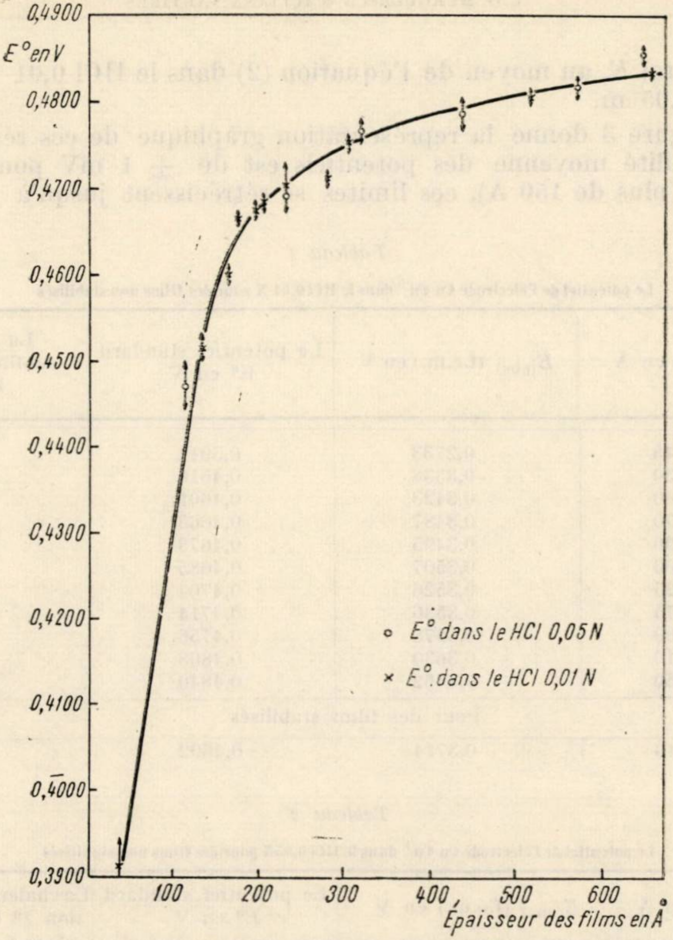


Fig. 3. — La représentation de la variation du E^0 en V, en fonction de l'épaisseur des films en Å pour des films non stabilisés.

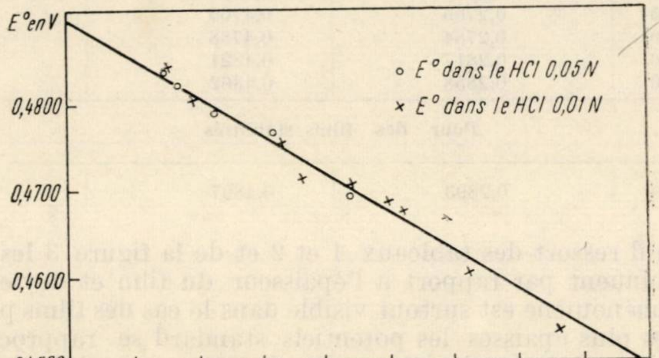


Fig. 4. — La représentation de la variation du E^0 en V, en fonction de l'inverse des épaisseurs de couche pour les films non stabilisés.

naires (limite) E, au moyen de l'équation (2) dans le HCl 0,01 m, respectivement 0,05 m.

La figure 3 donne la représentation graphique de ces résultats. La reproductibilité moyenne des potentiels est de ± 1 mV pour les films plus épais (plus de 150 Å), ces limites se rétrécissent jusqu'à ± 0,5 mV.

Tableau 1

Le potentiel de l'électrode Cu/Cu^+ dans le HCl 0,01 N pour des films non stabilisés

L'épaisseur en Å	$E_{(obs)}$ (f.é.m.) en V	Le potentiel standard E^0 en V	La chaleur de sublimation λ^0 en kcal/mole
45	0,2733	0,3911	79,306
130	0,3338	0,4516	80,701
160	0,3423	0,4601	80,897
170	0,3487	0,4665	81,045
190	0,3495	0,4673	81,063
200	0,3507	0,4685	81,091
225	0,3526	0,4704	81,135
275	0,3536	0,4714	81,158
300	0,3578	0,4756	81,255
510	0,3630	0,4808	81,374
650	0,3662	0,4840	81,448
Pour des films stabilisés			
610	0,3714	0,4892	81,568

Tableau 2

Le potentiel de l'électrode Cu/Cu^+ dans le HCl 0,05N pour des films non stabilisés

L'épaisseur en Å	$E_{(obs)}$ (f.é.m.) en V	Le potentiel standard E^0 en V	La chaleur de sublimation λ^0 en kcal/mole
110	0,2416	0,4470	80,595
225	0,2687	0,4691	81,104
315	0,2765	0,4769	81,284
430	0,2784	0,4788	81,328
560	0,2817	0,4821	81,404
640	0,2858	0,4862	81,499
Pour des films stabilisés			
650	0,2893	0,4897	81,579

Comme il ressort des tableaux 1 et 2 et de la figure 3 les potentiels normaux diminuent par rapport à l'épaisseur du film et deviennent plus négatifs. Ce phénomène est surtout visible dans le cas des films plus minces. A des couches plus épaisses les potentiels standard se rapprochent de la valeur normale fournie par des électrodes de cuivre massif[13-15] (0,4883 V).

---

[13] E.L. WAKKAD, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1050, 3563.

[14] R. LUTHER, *Z. phys. Chem.*, **34**, 488 (1900).

[15] I.G. MURGULESCU et EL. CONSTANTINESCU, *Anal. Univ. Buc., Sect. Chim.*, **26**, 221(1960)-

Dans le tableau 1 est consigné également le potentiel standard obtenu par un film stabilisé, la stabilisation étant produite thermiquement par un chauffage préalable du film à une température de 300°, pendant 30 minutes. La valeur de son potentiel standard est pratiquement identique à celle du potentiel normal d'une électrode massive.

La figure 4 représente les potentiels standard en fonction de l'inverse des épaisseurs de couche, pour les films de 150 Å et au-dessus. Il en résulte une dépendance de la forme :

$$E^0 = 0{,}4898 - \frac{A}{x} \tag{3}$$

où x est l'épaisseur du film. Lorsque celle-ci est exprimée en Å, la constante A prend la valeur de 4,473. La valeur de 0,4898, est celle du potentiel normal d'une électrode massive $(x_{- - -}\infty)$ étant obtenue par extrapolation, comme on le montre sur la figure 4. Cette valeur concorde avec celle du potentiel normal d'une électrode massive de cuivre[13,16] ainsi qu'avec le potentiel standard du film stabilisé (0,4896 V).

Le comportement électrochimique des films minces de cuivre esquissé ci-dessus est dû à la désorganisation partielle du réseau cristallin qui constitue le film. Dans de telles conditions, les ions du réseau possèdent une énergie supplémentaire qui accroît la «tension électrolytique de dissolution» du métal : le potentiel de l'électrode métallique devient plus négatif. Avec le temps, le réseau du film métallique se réorganise spontanément et le potentiel de l'électrode tend lentement vers des valeurs propres à une électrode massive.

Avec l'accroissement de la «tension de dissolution», la volatilité du métal augmente et sa chaleur de sublimation diminue. La corrélation des potentiels standard des électrodes métalliques avec les chaleurs de sublimation peut être facilement obtenue par la relation suivante :

$$\begin{aligned} E^0_{\mathrm{Me,Me}^{(+)n}} = {} & \frac{\lambda^0 - n/2 D^0_{H_2}}{n\mathcal{F}} + \frac{5/2\,(n-1)\,RT \ln T}{n\mathcal{F}} + \\ & + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \int_0^T \frac{\mathrm{d}T}{RT^2} \int_0^T [Cp_{\mathrm{Me(1)}} - n/2 Cp_{\mathrm{H_2(g)}}]\,\mathrm{d}T + \\ & + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \left[-i_{\mathrm{Me(g)}} + n\left(i_{\mathrm{H}} - \frac{i_{\mathrm{H_2}}}{2} \right) \right] + \frac{\sum^n I_i - n I_{\mathrm{H}}}{n} + \\ & + \frac{\Delta F^{+n}_{\mathrm{Hydr}} - n\,\Delta F^{\mathrm{H}+}_{\mathrm{Hydr}}}{n\mathcal{F}} - \frac{\Delta F^{\mathrm{Me}^{(+)n}}_{\mathrm{Dil}} - n\,\Delta F^{\mathrm{H}+}_{\mathrm{Dil}}}{n\mathcal{F}} \end{aligned} \tag{4}$$

déduite d'un travail antérieur.[17] Les divers symboles figurant dans (4) ont les significations suivantes : I_i, I_{H} désignent la tension d'ionisation de la vapeur métallique, respectivement des atomes de H_2 ; λ^0 désigne la chaleur moléculaire de sublimation à 0°K ; ΔF_{Hydr} et ΔF_{Dil} sont les éner-

---

[16] O. Klein et E. Lange, *Z. Elektrochem.*, **43**, 570 (1937).

[17] I.G. Murgulescu et El. Constantinescu, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **8**, 5 (1963).

gies de sublimation et de dilution des ions $Me^{(+)n}$, H^+ correspondants ; $i_{Me(g)}$, i_H, i_{H_2} sont les constantes chimiques de la vapeur métallique, de l'hydrogène et des molécules d'hydrogène ; $Cp_{Me(s)}$ désigne la capacité calorique à pression constante du métal solide et $D^0_{H_2}$ la chaleur molaire de dissociation de l'hydrogène gazeux à 0°K. Les autres symboles gardent leurs significations ordinaires.

Dans le cas des électrodes du même métal, la différence de comportement électrochimique entre les films et le métal massif ne pourrait être due qu'aux différences entre leurs chaleurs de sublimation λ^0 et leurs capacités caloriques. $Cp_{Me(s)}$. Ces dernières étant petites, leurs différences sont négligeables ; ainsi pour un métal monovalent comme le cuivre, l'équation (4) se réduit à :

$$E^0_{\mathrm{Cu\ massif}} - E^0_{\mathrm{Cu\ film}} = 0{,}04337\ (\lambda^0_{\mathrm{Cu\ massif}} - \lambda^0_{\mathrm{Cu\ film}}).$$

En la résolvant par rapport à $\lambda^0_{\mathrm{Cu\ film}}$, on obtient :

$$\lambda^0_{\mathrm{Cu\ film}} = \lambda^0_{\mathrm{Cu\ massif}} - \frac{E^0_{\mathrm{Cu\ massif}} - E^0_{\mathrm{Cu\ film}}}{0{,}04337}\,. \qquad (5)$$

Les chaleurs de sublimation à 0°K des films de cuivre de diverses épaisseurs soumis à l'expérience, calculées au moyen de la relation (5), sont inscrites dans la dernière colonne du tableau 1. Dans le cas des films très minces (de quelques dizaines de Å), la chaleur de sublimation, ainsi déterminée, peut dépasser 2 kcal.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1077 – 1083 (1967)

THERMODYNAMICAL DATA OF MOLTEN RUBIDIUM AND CAESIUM HALIDES FROM VAPOUR PRESSURE DETERMINATIONS

I.G. MURGULESCU and LETIŢIA TOPOR

Institute of Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, str. Galaţi nr. 31

Received April 28, 1967

The vapour pressures of molten rubidium and caesium chlorides, bromides and iodides obtained by the quasi-static Rodebush-Dixon method at various temperatures, the heats of vaporization, the boiling temperatures and the free vaporization energies are given.

The vapour pressure of rubidium and caesium halides was determined at high temperatures by Ruff and Mugdan[1] and by von Wartenberg and Schultz[2] by the boiling point method. Determinations by the Rodebush-Dixon[3] quasi-static method are known only for caesium chloride. The results obtained at high temperatures by the boiling point method are not always in agreement owing to the difficulties met with in a precise determination of the boiling temperature and especially to the existence of overheating. For this reason, this method was less used, excepting von Wartenberg and coworkers.[2,4,5] More recently Barton and Bloom[6] tried to avoid overheating by introducing a weak stream of nitrogen through the melt. This procedure was subsequently used also by other research workers.[7]

This paper presents the vapour pressures of molten rubidium and caesium chlorides, bromides and iodides obtained by the quasi-static Rodebush-Dixon method. The equations giving the vapour pressure *versus* temperature, the heats of vaporization, the boiling temperatures and the free vaporization energies are also presented.

---

[1] O. Ruff and S. Mugdan, *Z. anorg. allg. Chem.*, **117**, 147 (1921).

[2] H. von Wartenberg and H. Schultz, *Z. Elektrochem.*, **27**, 568 (1921).

[3] E.F. Fiock and W. Rodebush, *J. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 2522 (1926).

[4] H. von Wartenberg and P. Albrecht, *Z. Elektrochem.*, **27**, 162 (1921).

[5] H. von Wartenberg and O. Bosse, *Z. Elektrochem.*, **28**, 384 (1922).

[6] J.L. Barton and H. Bloom, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1413 (1956).

[7] H. Bloom, J.O'M. Bockris, N.E. Richards and R.G. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2044 (1958).

EXPERIMENTAL

Materials

Caesium chloride, bromide and iodide (B.D.H., England) rubidium chloride (Chemapol, Czechoslovakia), rubidium bromide (Serva, Germany) and rubidium iodide (Merck, Germany) were used.

A previous drying of the salts was carried out by keeping them for 24 hours in the oven at 105°. Water traces from salts were removed directly in the apparatus, provided with a liquid nitrogen-cooled trap, as follows : the salt to be studied was introduced into the quartz cell, attached to the device ; it was kept for 24 hours at room temperature in a vacuum of 0.1 mm Hg, and for other 24 hours in the same vacuum but at a temperature by 100° below the melting temperature. Afterwards, purified dry argon was introduced into the device and the salt was brought to the temperature requested.

Apparatus and Working Procedure

The vapour pressures were measured by the quasi-static Rodebush-Dixon method and the apparatus and working procedure were thoroughly described in a previous paper.[8]

RESULTS AND DISCUSSIONS

The vapour pressures of rubidium and caesium chloride, bromide and iodide were determined at several temperatures. The variation of the vapour pressure *versus* temperature can be represented by the following equation :

$$\log P = -\frac{\Delta H_0}{4.575\,T} + \frac{\Delta C_p}{R}\log T - \frac{I}{4.575} \qquad (1)$$

where ΔH_0 is the molar heat of vaporization, ΔC_p the difference between the heat capacity of vapours and that of the liquid, and I is an integration constant.

The paper presents also the equations of the straight line representing the variation $\log P$ *versus* $1/T$ without considering the variation of the heat capacities. These equations were given in order to compare our results with those obtained by other research workers, by the boiling point method.

Tables 1—6 give the working temperatures, the values of the vapour pressures determined experimentally and those computed by the method of the least squares, according to the linear equation :

$$\log P = -\frac{A}{T} + B \qquad (2)$$

---

[8] I.G. Murgulescu and L. Topor, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1353 (1966).

Table 1

Vapour pressure of rubidium chloride

Temperature °C	Pressure, mm Hg Obs.	Calcd.	Obs. − Calcd.
940.0	14.4	14.2	+0.2
956.6	17.1	17.4	−0.3
979.0	22.4	22.5	−0.1
1000.5	28.9	28.7	+0.2
1017.0	34.7	34.3	+0.4
1041.5	43.7	44.4	−0.7
1060.0	53.1	53.7	−0.6
1099.0	79.5	78.6	−0.9

Table 2

Vapour pressure of rubidium bromide

Temperature °C	Pressure, mm Hg Obs.	Calcd.	Obs. − Calcd.
940.1	18.0	18.6	−0.6
959.6	24.3	23.4	+0.9
1000.7	36.4	37.6	−1.2
1020.0	47.0	46.5	+0.5
1039.1	57.8	57.0	+0.8
1074.6	81.3	82.0	−0.7
1100.0	105.2	105.1	+0.1
1122.4	129.7	129.9	−0.2

Table 3

Vapour pressure of rubidium iodide

Temperature °C	Pressure, mm Hg Obs.	Calcd.	Obs. − Calcd.
961.6	36.0	35.9	+0.1
980.8	45.1	44.9	+0.2
1002.3	56.9	57.3	−0.4
1042.4	87.5	88.3	−0.8
1063.1	108.9	109.3	−0.4
1082.6	133.8	132.8	+1.0
1099.2	156.8	156.1	+0.7
1122.2	193.4	194.0	−0.6

Table 4

Vapour pressure of caesium chloride

Temperature °C	Pressure, mm Hg Obs.	Calcd.	Obs. − Calcd.
900.5	12.8	12.9	−0.1
919.7	16.4	16.7	−0.3
938.9	21.6	21.4	+0.2
960.0	28.1	28.0	+0.1
981.7	36.3	36.5	−0.2
1001.3	46.0	46.0	0.0
1019.0	56.1	56.3	−0.2
1040.5	72.0	71.5	+0.5
1056.4	85.9	85.0	+0.9
1079.6	109.0	108.4	+0.6

Table 5

Vapour pressure of caesium bromide

Temperature °C	Pressure, mm Hg Obs.	Calcd.	Obs. — Calcd.
874.2	10.2	10.3	−0.1
886.1	12.2	12.2	0.0
907.4	16.5	16.3	+0.2
927.5	21.4	21.3	+0.1
948.3	27.9	27.7	+0.2
968.3	35.5	35.5	0.0
990.4	45.5	46.3	−0.8
1010.3	58.1	58.2	−0.1
1029.2	71.9	72.0	−0.1
1049.9	90.0	90.3	−0.3
1075.5	117.4	118.0	−0.6
1100.8	154.4	152.4	+0.2

Table 6

Vapour pressure of caesium iodide

Temperature °C	Pressure, mm Hg Obs.	Calcd.	Obs. — Calcd.
883.3	15.8	16.1	−0.3
903.8	20.8	21.0	−0.2
921.6	26.5	26.3	+0.2
942.0	34.6	33.7	+0.9
960.5	42.3	42.0	+0.3
980.0	51.6	52.5	−0.9
1002.6	68.2	67.5	+0.7
1020.6	82.6	81.6	+1.0
1041.0	101.4	101.3	+0.1
1061.0	124.1	124.0	+0.1
1081.3	151.6	151.4	+0.2
1101.5	183.7	183.5	+0.2

as well as the difference between the values of the pressures determined experimentally and those computed. Each experimental value given in the tables is an average value of at least five determinations. The average error, in per cent, is the following : for rubidium chloride — 1.16 ; rubidium bromide — 1.73 ; rubidium iodide — 0.52 ; caesium chloride — 0.74 ; caesium bromide — 0.63 ; and for caesium iodide — 0.79. Figures 1 and 2 give the values of the vapour pressures obtained by us. Table 7 represents the values obtained by us and by other research workers for ΔH and I (A and B from equation (2)), as well as the boiling points.

The values ΔH_0 and I from equation (1) were determined from the plot : $\log P - (\Delta C_p/R) \log T$ *versus* $1/T$, by using the method of least squares. The free energy was computed from the following equation :

$$\Delta F^0 = - RT \ln P \qquad (3)$$

The experimental results obtained lead to the following equations for the vapour pressures, the molar heat of vaporization and the free energy :

RbCl

$$\log P\ (\mathrm{atm}) = -\frac{9749.7}{T} - 3.5235 \log T + 17.172$$

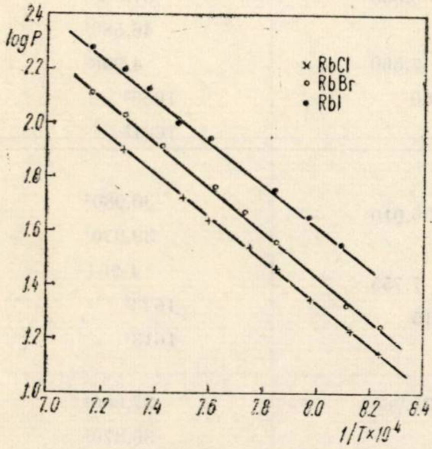


Fig. 1. — Thermodynamical data for molten Rb halides from vapour pressure determinations.

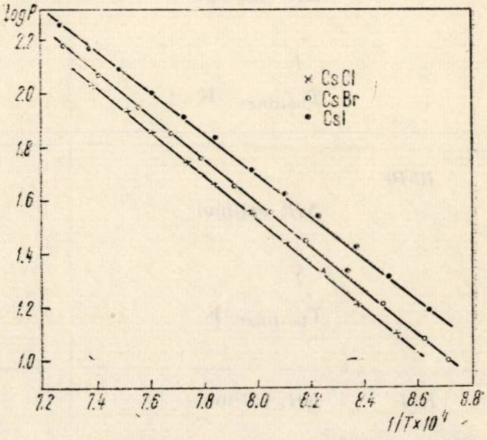


Fig. 2. — Thermodynamical data for molten Cs halides from vapour pressure determinations.

$$\Delta H = 44{,}610 - 7T$$
$$\Delta F^0 = 44{,}610 + 16.12\ T \log T - 78.56\ T$$

RbBr

$$\log P\ (\mathrm{atm}) = -\frac{9825.1}{T} - 3.5235 \log T + 17.344$$
$$\Delta H = 44{,}950 - 7T$$
$$\Delta F^0 = 44{,}950 + 16.12\ T \log T - 79.35\ T$$

RbI

$$\log P\ (\mathrm{atm}) = -\frac{9870.1}{T} - 3.5235 \log T + 17.558$$
$$\Delta H = 45{,}160 - 7T$$
$$\Delta F^0 = 45{,}160 + 16.12\ T \log T - 80.33\ T$$

CsCl

$$\log P\ (\mathrm{atm}) = -\frac{9822.9}{T} - 3.5235 \log T + 17.423$$
$$\Delta H = 44{,}940 - 7T$$
$$\Delta F^0 = 44{,}940 + 16.12\ T \log T - 79.71\ T$$

Table 7

Thermodynamical data for rubidium and caesium halides

Thermodynamical data		Our results	Other data
RbCl	ΔH, cal/mol	35,560	37,800[2] 46,580[1]
	I	7.560	4.998[2]
	T_{boiling}, °K	1660	1656[2] 1661[1]
RbBr	ΔH, cal/mol	36,010	36,980[2] 39,970[1]
	I	7.755	4.964[2]
	T_{boiling}, °K	1615	1623[2] 1613[1]
RbI	ΔH, cal/mol	35,960	37,000[2] 36,870[1]
	I	7.922	5.148[2]
	T_{boiling}, °K	1537	1578[2] 1577[1]
CsCl	ΔH, cal/mol	37,520	37,400[2] 39,750[1] 37,854[3]
	I	8.098	5.190[2] 8.177[3]
	T_{boiling}, °K	1572	1576[2] 1562[1] 1564[3]
CsBr	ΔH, cal/mol	37,240	36,750[2] 36,870[1]
	I	8.108	5.113[2]
	T_{boiling}, °K	1577	1573[2] 1570[1]
CsI	ΔH, cal/mol	35,230	36,600[2] 44,820[1]
	I	7.867	5.165[2]
	T_{boiling}, °K	1544	1553[2]

CsBr

$$\log P\,(\mathrm{atm}) = -\frac{10053.7}{T} - 3.5235 \log T + 17.672$$

$$\Delta H = 46{,}000 - 7T$$

$$\Delta F^0 = 46{,}000 + 16.12\,T \log T - 80.85\,T$$

CsI

$$\log P\,(\mathrm{atm}) = -\frac{9483.9}{T} - 3.5235 \log T + 17.320$$

$$\Delta H = 43{,}390 - 7T$$

$$\Delta F^0 = 43{,}390 + 16.12\,T \log T - 79.24\,T$$

A well-known work of Kelley[9] provided the heat capacities, ΔC_p, for all the substances. The above results evidence that the Rodebush-Dixon method affords concordant data (the highest average error was 1.73%). By comparing our data with those obtained by the boiling point method (table 7), a satisfactory agreement with the results of von Wartenberg and Schultz[2] is observed.

As to the variation of the vapour pressure with the temperature, figures 1 and 2 evidence that for salts with the same cation the vapour pressure increases from the chloride to the respective iodide. The heats of vaporization ΔH_0 of the salts have similar values, therefore the straight lines expressing the relationship log $P - 1/T$ are almost parallel.

The association of the vapours of rubidium and caesium halides was less studied as compared to that of sodium and potassium halides. Studies by mass spectrometry[10,11] and by vapour density[12] were carried out only for rubidium and caesium chloride, for which the existence of dimers in the vapour state was evidenced.

The relative data quoted above[10,11] indicate that the amount of dimer is smaller for rubidium and caesium chloride than for sodium and potassium chloride.

We intend to determine the vapour pressure also by the transport method, thus obtaining information concerning the average molecular weight of vapours and therefore their association.

---

[9] K.K. KELLEY, "Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy", Bureau of Mines Bulletin 601, U.S. Government, Printing Office, Washington, 1962.

[10] J. BERKOWITZ and W.A. CHUPKA, *J. Chem. Phys.*, **29**, 653 (1958).

[11] T.A. MILNE and H.M. KLEIN, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1628 (1960).

[12] S. DATZ, *O.R.N.L.*, **1960**, 2933.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 1077–1083 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 1085 – 1094 (1967)

KINETICS OF THE γ-RAY HOMOGENEOUS POLYMERIZATION OF ACRYLONITRILE. I

THE DETERMINATION OF TRANSFER CONSTANTS

I. VLAGIU * and J. PĂUN

Chemical Research Institute, Radiochemistry Laboratory, Splaiul Independenţei nr. 117 and Department of Chemistry, Radiation Chemistry Laboratory, str. Republicii nr. 13, Bucharest

Received September 17, 1966

Ionizing radiation induces acrylonitrile polymerization in dimethylformamide (DMF), dimethylsulphoxide (Me_2SO), and ethylenecarbonate (EtC). The polymerization rate is proportional to $V_g = kI^{\alpha} [M]^{\beta}$ ($\alpha = 0.547$ and $\alpha = 0.542$; $\beta = 1.253$ and $\beta = 1.264$ for Me_2SO and EtC). The reaction kinetics is discussed on the basis of solvent and monomer radiolysis. The transfer constants at 30° ; 40° ; 50° ; 60° of the respective solvents were determined, obtaining $C_{tr,\,s} \times 10^5 = 17.18$ and 32.40 ; 5.19 and 8.12 ; 3.14 and 5.14 and 5.11 for the mentioned solvents in the above sequence ; the activation energies for each solvent were determined from the reaction values k_g : $E_a^{DMF} = 14.76$ kcal/mol ; $E_a^{Me_2SO} = 14.68$ kcal/mol ; $E_{aAN}^{EtC} = 14.92$ kcal/mol.

1. The acrylonitrile polymerization achieved directly in the spinning solvents is considered as a particularly efficient procedure for the industry of synthetic fibres of this sort. This explains the rather large number of paper published on this subject.[1-8]

---

* Present address : Institute of Physical Chemistry, str. Dumbrava Roşie nr. 23, Bucharest.

[1] N. Colebourne, E. Collinson, D.J. Currie and F.S. Dainton, *Trans. Faraday Soc.*, **159**, 1357 (1963).
F.S. Dainton, *Nature*, 169, **370** (1962).

[2] A. Prevot-Bernas, *Compt. rend.*, **237**, 1682, 1686 (1953).

[3] A. Chapiro, M. Magat, A. Prevot-Bernas, J. Sebban, *J. Chem. phys.*, **52**, 689 (1955).

[4] A. Chapiro, *J. Chim. phys.*, **47**, 747 (1950).

[5] W.M. Thomas, E.H. Gleason and J.J. Pellon, *J. Polymer Sci.*, **17**, 275 (1955).

[6] C.H. Bamford, A.D. Jenkeins and R. Johnston, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1451 (1959) ; *Proc. Roy. Soc.*, **A-228**, 515 (1953).

[7] L.H. Peebles, *J. Polymer Sci.*, A_3, **353**, 361 (1965).

[8] J. Ulbricht, *Faserforsch.u.Textiltechnik*, **10**, 115, 166 (1959).

2. EXPERIMENTAL

2.1. *Materials*

The inhibitor was extracted from acrylonitrile (AN) *p.a.* (UCB) by washing with a 5% NaOH solution, kept for 24 hours on anhydrous $CaSO_4$, filtered and subsequently distilled under atmospheric pressure. It had the following characteristics :

$$n_D^{20.4} = 1.3889\,;$$

$$\rho_4^{30} = 0.795\,;$$

$$\rho_4^{50} = 0.773\,;$$

$$\text{b.p.} = 77.3 - 77.5^\circ.$$

Dimethylformamide (DMF) was kept for 4 hours on anhydrous calcium sulphate, filtered and distilled, having finally the following characteristics :

$$n_D^{22.4} = 1.429\,;$$

$$\rho_4^{22.4} = 0.9494\,;$$

$$\text{b.p.} = 151^\circ.$$

Dimethylsulphoxide (Me_2SO) was distilled in vacuum at 3 mm Hg having finally :

$$n_D^{20} = 1.4873\,;$$

$$\rho_4^{20} = 1.100\,;$$

$$\text{b.p.} = 49.7^\circ.$$

It is worth mentioning that for both the monomer and the solvents used the water content was less than six per million (p.p.m.).

2.2. *Measurement of the polymerization rate*

The determinations were performed dilatometrically. The 10 ml dilatomer cell of Duran glass was connected to a calibrated capillary. The readings were made with a telescopic cathetometer (1/20 mm).

The dilatometric technique permits the accurate and continuous measurement of the reaction's size up to less than 10 per cent conversion. The densities of monomer and polymer at 30° and 50° are

$$\text{at}\quad \begin{matrix} \rho_{AN}^{30-} = 0.795 \\ \rho_{PAN}^{30^\circ} = 1.28 \end{matrix} \quad\text{and}\quad \begin{matrix} \rho_{AN}^{50-} = 0.773 \\ \rho_{PAN}^{50^\circ} = 1.19 \end{matrix}$$

respectively.

A complete reaction is accompanied by a concentration of 38.03 per cent of the original monomer volume.

The percentage of polymerization is $\dfrac{h_{cm} \times 100}{3.803\,(h_{0cm}) \times (g.AN)}$ $h_{0cm} = \dfrac{V\ cm^3}{S\ cm^2}$.

The polymerization of acrylonitrile was carried out in the presence of low concentrations of DPPH.

The measurements of reaction rates were carried out at 30°, 40° 50° and 60°, with an error of ± 0.3°. The solutions were added in an atmosphere of purified nitrogen. They were previously freezed several times.

In case of high conversions a special vessel was used in order to perform the irradiation with the Co^{60} source in the middle of the flask.

2.3. *Molecular weight of the polymer formed*

The relative viscosity in DMF at 25° was determined for each polymer and the intrinsic viscosity was inferred from the relation:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/C}{1 + k\eta_{sp}} \tag{1}$$

where $k = 0.28$ and the molecular weight of the unfractionated polymer was calculated by Onyon's formula[9]:

$$[\eta] = 1.97 \times 10^{-3} \overline{Mn}^{0.625} \tag{2}$$

The viscosity of the spinning solutions was measured with a Höppler viscosimeter.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. *Kinetics of the polymerization reaction*

The reactions which probably take place during radiation induced polymerization of acrylonitrile in different solvents are the following[4,9,10-12]:

1. — *Molecule activation* *reaction rates*

for the monomer $M \underset{\longleftarrow}{\overset{\gamma}{\rightsquigarrow}} M^{\star}$ *) dependent on dose (3)

for the solvent $S \underset{\longleftarrow}{\overset{\gamma}{\rightsquigarrow}} S^{\star}$ *) dependent on dose (4)

2. — *Formation of radicals*

$$\left.\begin{array}{ll}\text{for the monomer} & M^{\star} \rightarrow M^{\cdot} \\ \text{for the solvent} & S^{\star} \rightarrow S^{\cdot}\end{array}\right\} R^{\cdot} \qquad \begin{array}{l} G_R^M\, I \\ G_R^S\, I \end{array} \left\{ V_i = G_R I \right. \qquad \begin{array}{r}(5)\\(6)\end{array}$$

$$\text{initiation-reaction } R^{\cdot} + M \xrightarrow{k_i} RM^{\cdot} \quad V_i = k_i\,[R^{\cdot}]\,[M] \tag{7}$$

3. — *Other types of reactions*

$$M^{\cdot} + M \xrightarrow{k_p} M_n^{\cdot} \qquad V_p = k_p\,[M^{\cdot}]\,[M] \tag{8}$$

$$M^{\cdot} + S \xrightarrow{k_{tr,s}} S^{\cdot} + P \qquad V_{tr} = k_{tr,s}\,[M^{\cdot}][S] \tag{9}$$

$$S^{\cdot} + M \xrightarrow{k_r'} M^{\cdot} + S \qquad V_r = k_r[S^{\cdot}]\,[M] \tag{10}$$

---

[9] P.H. Onyon, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 80 (1956).

[10] A. Chapiro, *J. Chim. phys.*, **51**, 165 (1954).

[11] S. Okamura, *XVth Conf. on Polymer Chemistry*, Japan, June, 1958.

[12] I. Vlagiu, B. Hlevca, F. Dragnea, Symp. Polymer Chemistry, Bucharest, July, 1965, Pat. 49840 and C-08 f/1965.

where k_i is the initiation rate constant, k_p, $k_{tr,s}$ k_r the constants of propagation transfer and reinitiation rates.

4. — *Chain-termination*

$$M_x^{\cdot} + M_y^{\cdot} \left[\begin{array}{l} \xrightarrow{k_{tc}} \\ \xrightarrow{k_{td}} \end{array} \right] \begin{array}{l} P_{x+y} \\ P_x + P_y \end{array} \qquad \begin{array}{lr} V_{tc} = k_{tc}[M^{\cdot}]^2 & (11) \\ V_{td} = k_{td}[M^{\cdot}]^2 & (12) \\ V_t = k_t[M^{\cdot}]^2 & (13) \end{array}$$

$$S^{\cdot} + M^{\cdot} \xrightarrow{k_t'} P \qquad V_t' = k_t' \, [S^{\cdot}] \, [M^{\cdot}] \qquad (14)$$

$$S^{\cdot} + S^{\cdot} \xrightarrow{k_t''} S \qquad V_t'' = k_t'' \, [S^{\cdot}]^2 \qquad (15)$$

To avoid the influence of the gel effect on different parameters of the studied reaction, the polymerization was carried out up to an 11% conversion. The formation velocity of the active centers of monomer $M^{\cdot}$ and $S^{\cdot}$ is :

$$\frac{d[M^{\cdot}]}{dt} = G_R^M I + k_r \, [S^{\cdot}] \, [M] - k_t \, [M^{\cdot}]^2 - k_t'[M^{\cdot}] \, [S^{\cdot}] - k_{tr,s}[M^{\cdot}] \, [S] \qquad (16)$$

$$\frac{d[S^{\cdot}]}{dt} = G_R^S I + k_{tr} \, [M^{\cdot}] \, [S] - k_r[S^{\cdot}] \, [M] - k_t' \, [M^{\cdot}] \, [S^{\cdot}] - k_t''[S^{\cdot}]^2 \qquad (17)$$

Applying the method of stationary states

$$\frac{d[M^{\cdot}]}{dt} = \frac{d[S^{\cdot}]}{dt} = 0 \qquad (18)$$

The rate of formation of the free radicals of the solvent and monomer could be written[9,10]

$$G_R I = G_R^M I + G_R^S I = k_t \, [M^{\cdot}]^2 + k_t'[M^{\cdot}] \, [S^{\cdot}] + k_t'' \, [S^{\cdot}] \qquad (19)$$

Since equation (15) may be neglected if only the radiolysis of the solvent and monomer is taken into account, one may write :

$$G_R I = k_t \, [M^{\cdot}]^2 + k_t' \, [M^{\cdot}] \, [S^{\cdot}] \qquad (20)$$

From experimental data it results :

$$k_{tr,s} \, [S] \, [M^{\cdot}] = k_r \, [S^{\cdot}] \, [M] \qquad (21)$$

According to equation (20) it results that :

$$[S^{\cdot}] = \frac{G_R I - k_t \, [M^{\cdot}]^2}{k_t' \, [M^{\cdot}]} \qquad (22)$$

Replacing the expression of the concentration $[S^\cdot]$ in equation (21) according to equation (22) the former becomes:

$$k_{tr,s}\,[S]\,[M^\cdot] = \frac{k_r[M]}{k_t'[M^\cdot]}\,(G_R I - k_t[M^\cdot]^2) \tag{23}$$

so that the expression of the transfer constant of the solvent expressed as function of $G_R I$ becomes

$$k_t'[M^\cdot]\,k_{tr}\,[S]\,[M^\cdot] = k_r[\mathrm{M}]G_R I - k_t[M^\cdot]^2) \tag{23.a}$$

From equations (23) (23.a) it results

$$G_R I - k_t\,[M^\cdot]^2 = \frac{k_{tr,s}\,[S]\,[M^\cdot]\,k_t'\,[M^\cdot]}{k_r\,[M]} \tag{24}$$

$$G_R I = [M]^2 \cdot k_t'\,\frac{k_{tr,s}[S]}{k_r[M]} + k_t \tag{25}$$

wherefrom the concentration $[M^\cdot]$ results as function of the solvent's and monomers radiolysis

$$[M^\cdot] = \left(\frac{G_R\,I}{\left(k_t'\dfrac{k_{tr,s}}{k_r}\,\dfrac{[S]}{[M]} + k_t\right)}\right)^{1/2} \tag{26}$$

In this sense, the over-all rate of reaction could be:

$$\frac{-d[M]}{dt} = V_g = k_p[M]\,[M^\cdot] = \left(\frac{G_R I}{\left(k_t'\dfrac{k_{tr,s}}{k_r}\,\dfrac{[S]}{[M]} + k_t\right)}\right)^{1/2} k_p[M] \tag{27}$$

By integrating the equation (27) in the interval M_0 and M and t_0 at t, it follows that

$$\frac{I^{1/2}}{-\dfrac{1}{[M]}\,\dfrac{d[M]}{dt}} = \frac{1}{k_p G_R{}^{1/2}}\left(k_t + \frac{k_t'\,k_{tr,s}}{k_r}\,\frac{[S]}{[M]}\right)^{1/2} \tag{28}$$

$$\frac{I^{1/2}}{-\left(d\ln\dfrac{M}{dt}\right)} = \frac{1}{k_p\,G_R{}^{1/2}}\left(k_t + \frac{k_t'\,k_{tr,s}}{k_r}\,\frac{[S]}{[M]}\right)^{1/2} \tag{29}$$

Since k_t was taken

$$\left(\frac{\Delta t}{\ln\dfrac{M_0}{M}}\right)^2 I = \frac{1}{k_p^2 G_R}\left(k_t + \frac{k_t' + k_{tr,s}}{k_r}\,\frac{[S]}{[M]}\right) \tag{30}$$

$$\left(\frac{\Delta t}{\ln\dfrac{M_0}{M}}\right)^2 I = \frac{k_t}{k_p^2\,G_R}\left(1 + \frac{k_{tr,s}}{k_r}\,\frac{[S]}{[M]}\right);\ (k_t = k_t') \tag{31}$$

The degree of polymerization will be given by the relation

$$\frac{1}{DP} = \frac{V_o}{k_p[M][M^{\cdot}]} \tag{32}$$

$$\frac{1}{DP} = \frac{k_t[M^{\cdot}]^2 + k_r[S^{\cdot}][M] + k_{tr}[M^{\cdot}][S]}{k_p[M^{\cdot}][M]} \tag{33}$$

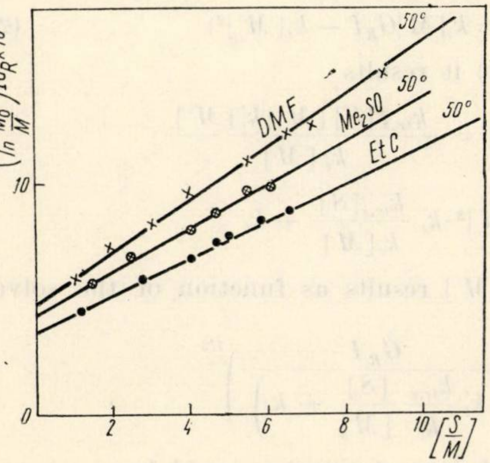


Fig. 1. — A plot of $\left(\frac{\Delta t}{\ln \frac{M_0}{M}}\right)^2 I \times 10^{-8}$ function of $\left(\frac{S}{M}\right)$.

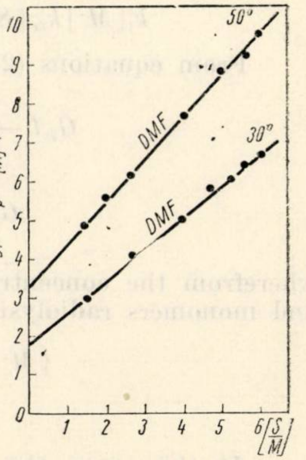
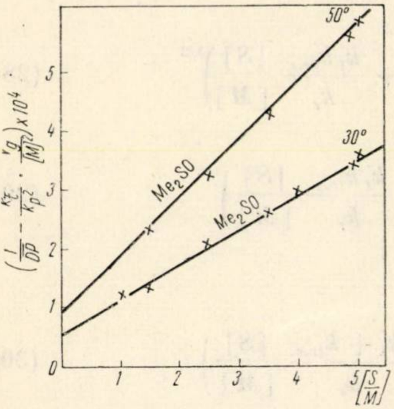
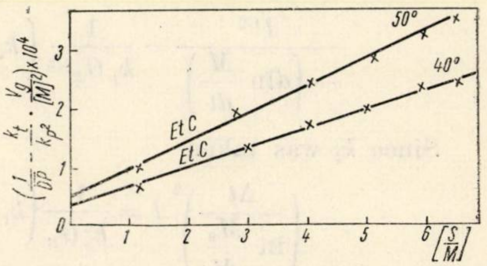


Fig. 2. — Effect of chain transfer to solvent on the degree of polymerization of acrylonitrile.



←Fig. 3. — Effect of chain transfer to solvent on the degree of polymerization of acrylonitrile.

Fig. 4. — Effect of chain transfer to solvent on the degree of polymerization of acrylonitrile.



Performing the calculations and simplifying, the equation (33) becomes :

$$\frac{1}{DP} = \frac{k_t \cdot V_o}{k_p^2[M]} + C_{tr,s}\frac{[S]}{[M]} + C_{tr,m} \tag{34}$$

The transfer constants of the solvents were inferred from the relation

$$\left(\frac{1}{DP}-\frac{k_t V_g}{k_p^2 [M]^2}\right)=f\left(\frac{[S]}{[M]}\right) \tag{35}$$

The transfer constant of the monomer was inferred from the relation :

$$\frac{1}{DP}=f(I^{0.2})$$

where I, represents the intensity of the dose, and the values of 1.95×10^{-5}. and 2.38×10^{-5} were found at 30° and 50° respectively (Table 1).

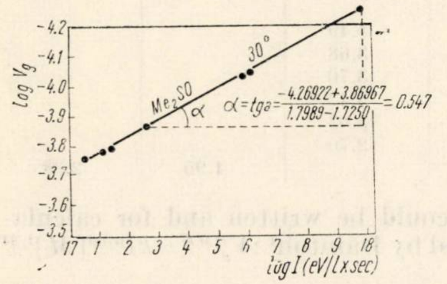


Fig. 5. — Dose-rate exponent at 30° (Me_2SO).

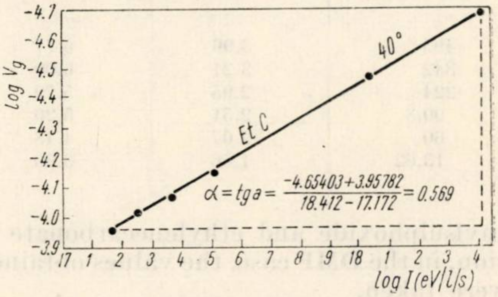


Fig. 6. — Dose-rate exponent at 40° (EtC).

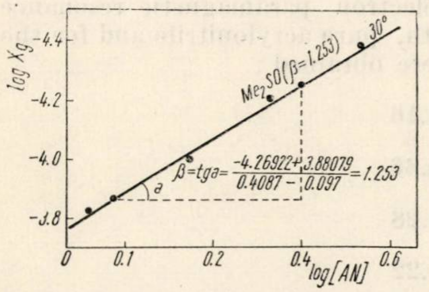


Fig. 7. — Monomer exponent (AN) at 30° (Me_2SO).

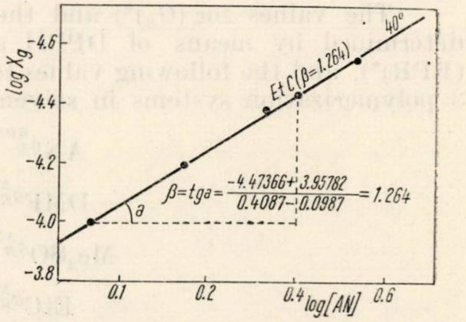


Fig. 8. — Monomer exponent (AN) at 40° (EtC).

The order of the observed rate was determined from the slope of the straight line obtained by plotting log V_g over-all rate *versus* log I (see figs. 5 and 6), and the index (β) of the monomer's concentration was determined from the slope of the straight line obtained from the plot of log V_g against log(AN) (figs. 7 and 8).

The values obtained were :

$\alpha = 0.547$ for Me_2SO
$\alpha = 0.542$ for ethylenecarbonate (EtC)
$\beta = 1.253$ for Me_2SO
$\beta = 1.264$ for EtC

They might be compared with those obtained for DMF ($\alpha = 0.55$) by Prevost-Bernas[13] and $\alpha = 0.59$ by Onyon,[9] and for the values of β with those obtained by Dainton[1] in the case of acrylonitrile polymerization in dimethylformamide (DMF).

Thus, the over-all reaction rate dependent on the intensity of the dose in the case of radiochemical polymerization of acrylonitrile in dimethylsulphoxide and ethylenecarbonate could be written and for calculation, in the DMF case, the values obtained by Dainton[1] : $V_g^{DMF} = kI^{0.60}[M]^{1.24}$ were taken,

Table 1

The transfer constant of the monomer

Dose R/min.	$L^{0.2}$	$\frac{1}{\mathrm{DP}} \cdot 10^5$		$C_{tr.m}$	
		30°	50°	30°	50°
495	3.96	6.77	4.49		
342	3.21	6.00	3.68		
224	2.95	5.79	3.70		
99.8	2.51	5.20	3.42		
60	2.07	4.48	3.03		
13.62	1.66	3.00	2.70		
				1.95	2.38

$$V_g^{\mathrm{Me_2SO}} = kI^{0.547}\,[M]^{1.253}; \quad V_g^{\mathrm{EtC}} = kI^{0.542}\,[M]^{1.264}$$

The values for (G_R)*) and the concentration of free radicals were determined by means of DPPH and electron paramagnetic resonance (EPR)*), and the following values for both, pure acrylonitrile and for the 3 polymerization systems in solvents were obtained :

$$\mathrm{AN}^{\overset{\mathrm{EPR}}{G_R}} = 4.16$$

$$\mathrm{DMF}^{\overset{\mathrm{AN}}{G_R}} = 3.36$$

$$\mathrm{Me_2SO}^{\overset{\mathrm{AN}}{G_R}} = 1.28$$

$$\mathrm{EtC}^{\overset{\mathrm{AN}}{G_R}} = 1.22$$

The determinations of activation energies from the values of the over-all constant of reaction (kg) for molar concentrations of the 1.00 M acrylonitrile in the temperature range 30–60° led to the following results **) :

E_aAN/DMF . . . . 14.76 kcal . mol^{-1} . . . log $A = 7.68$

E_a AN/EtC . . . . 14.92 kcal .mol^{-1} . . . log $A = 7.73$

E_aAN/Me$_2$SO . . . . 14.68 kcal .mol^{-1} . . . log $A = 7.64$

*) private communication

**) D = 25.64×10^{12} eV.g^{-1}.s^{-1}.

---

[13] A. Prevot-Bernas, *J. Chim. phys.*, **53**, 93 (1956).

Table 2

The variation of the relative viscosity and molecular weight at constant dose-rate 830 R/min

Monomer	Solvent	Time min	Conversion %	Relative viscosity	M_V
AN	DMF	150	16	1.257	29.876
		350	35	1.320	37.525
		400	47	1.451	50.982
		450	61	1.464	52.681
		525	72	1.555	61.112
		550	83	1.568	61.993
AN	Me_2SO	150	15	1.293	35.225
		175	32	1.357	40.895
		300	45	1.450	51.222
		350	58	1.500	56.891
		460	70	1.637	68.775
AN	EtC	155	21	1.342	39.700
		175	37	1.381	43.505
		275	49	1.546	59.821
		350	60	1.780	80.311
		460	72	1.950	96.747

Table 3

The variation of the molecular weight in presence of $AgNO_3$

Monomer	Solvent	$AgNO_3$	M_V	Time min	Conversion %
AN	EtC	without	59.800	125	71
AN	EtC	in presence	82.800	60	78
AN	Me_2SO	without	121.100	104	82
AN	Me_2SO	in presence	100.000	50	86
AN	DMF	without	60.800	140	81
AN	DMF	in presence	80.100	70	84

Table 4

The variation of the dynamic viscosity in time

PAN %	Solvent	η_{sp}	M_V	Days					
				1	2	3	4	5	6
25	DMF	0.62	65.323	365	365	365	365.3	365.4	366.4
25	Me_2SO	0.743	77.325	391	391	391	391	391.2	391.2
25	EtC	0.810	83.000	481	481	481	481	481.2	481.3

3.2. *Polymerization at high conversions*

The variation of the relative viscosity and molecular weight dependent on conversion at the constant dose-rate 830 R/min at a monomer concentration of 25% were followed (Table 2).

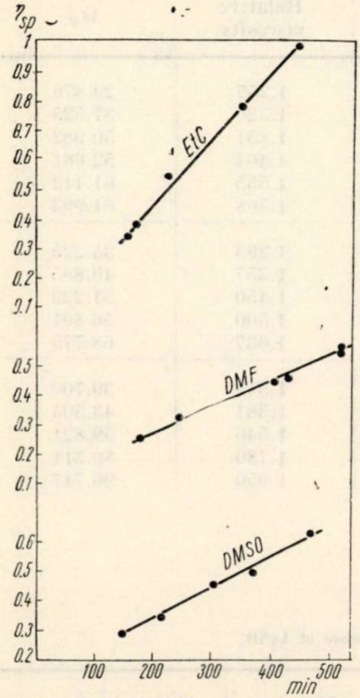


Fig. 9. — Variation of specific viscositiy (η_{sp}) function of time.

3.3. *The influence of additives on polymerization*

In order to improve the technological conditions as to conversion and molecular weight, the mixed polymerization in the presence of additives was studied.

Some attempts led to interesting results such as radiopolymerization in the presence of $AgNO_3$ in a molar concentration of 7×10^{-4} mol/1 (Table 3).

In all these cases there were used 25 parts acrylonitrile at 85 *p.a.* solvent at a constant dose-rate of 1500 R/min., and the variation of specific viscosity (η_{sp}) depending on the polymerization time may be seen in figure 9.

Taking into account the possibility of the occurrence of a polymerization or structural after-effect of the solutions, their stability in time (with the 3 solvents) was checked, and the dynamic viscosity was measured (Table 4.)

The investigations performed cleared up some aspects of the kinetics of acrylonitrile polymerization in the solutions of some spinning solvents under the action of radiations.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1095 – 1098 (1967)

DETERMINATION OF THE NEUTRALIZATION HEAT OF THE MONOPYROGALLOLBORIC ACID

T. GOINA, I. RISTEA and MARIA MUNTEANU

Laboratory of Inorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Medical and
Pharmaceutical Institute, Tîrgu-Mureş, str. Gheorghe Marinescu nr. 38

Received, December 1, 1966

In the present paper the results of thermic measurements performed by the calorimetric method employing the method of continuous variations of some aqueous solutions of sodium borate and pyrogallol, as well as of some boric acid + pyrogallol solutions treated with equimolar NaOH solution, are reported. The formation of complex monopyrogallolboric acid is observed, which at the first stage of neutralization develops 13.5 kcal/equiv. The neutralization heat of pyrogallol is also measured, which is titrated thermally in a single stage consuming two equivalents of NaOH, with a caloric effect of 5.9 kcal/equiv.

Up to the present the literature does not furnish any detailed data regarding the reaction of boric acid with pyrogallol. Some hints related to the above mentioned may be found in the study of Schäfer[1] concerning the equilibrium existing between the borate anion and catechol, mentioning that monopyrogallolborate is formed in the solution, which shows a considerable stability. In the present paper we attempted to investigate both the reaction taking place between the borate anion and pyrogallol, and the neutralization with NaOH of mixtures consisting of boric acid and pyrogallol, in aqueous solutions, through calorimetric measurements, in the same manner as we studied previously the reaction of boric acid with mannitol and catechol,[2] respectively the neutralization of the complex acids formed.

EXPERIMENTAL

The measurements were effected at 25.00°, by a technique described previously.[2]

First of all, we wish to point out that a 0.25 M boric acid solution in reaction with pyrogallol produces only an insignificant caloric effect, which could not be followed with a Beckmann thermometer. We therefore used boric acid solutions and pyrogallol, partly neutralized by a solution of NaOH, when appreciable exothermic effects are obtained.

---

[1] H. Schäfer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **250**, 127 (1942).

[2] T. Goina, I. Ristea and M. Munteanu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad.* **13**, 1253 (1965).

With Job's method, mixing up a 0.5 M pyrogallol solution with an equimolar boric acid, previously neutralized with one NaOH equivalent, we obtained the result shown in figure 1 (*a*), where the ordinate represents the thermic variation + ΔT °C, and the abscissa X pyrogallol molar fraction. The curve presents a maximum about the 1 B/1 pyrogallol ratio, with a medium caloric effect $\overline{\Delta H} = 4.31$ kcal/equiv. borate.

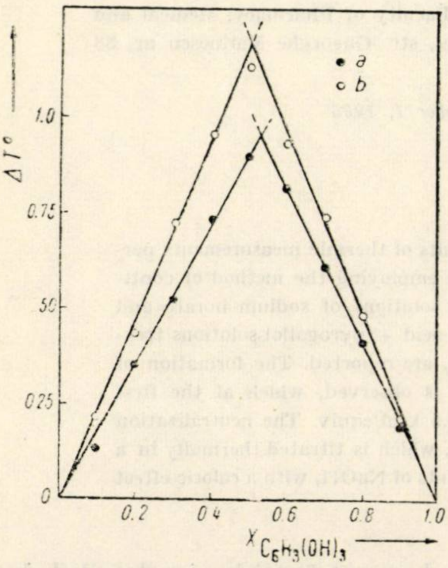


Fig. 1. — Isomolar series: *a*, sodium borate 0.5 M — pyrogallol 0.5 M; *b*, sodium borate 0.5 M — (pyrogallol 0.5 M + sodium hydroxide 0.5 M).

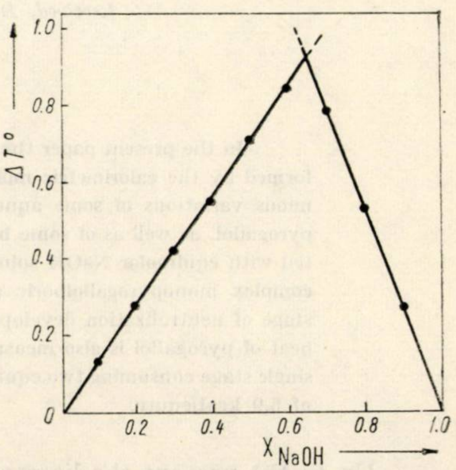


Fig. 2. — Isomolar series: pyrogallol 0.25 M — sodium hydroxide 0.25 M.

Using the same boric acid solution neutralized by 1 mole NaOH and an equimolar solution of pyrogallol, to which 1 mole NaOH has also been added, we obtain the curve (*b*) in figure 1, with the position of the maximum exactly at the 1 B/1 pyrogallol ratio, but the heat released is somewhat higher ($\overline{\Delta H} = 5.13$ kcal/equiv. borate).

We wish to emphazise that, from a thermic point of view, in all tests the reactions are occurring practically instantaneously: the reactions being accomplished in approximately 1 minute, so that precise interpolations can be effected.

However, if the boric acid solution contains 2 moles NaOH, a protracted thermic reaction is obtained and the interpolation of measurements involves some difficulties, so we do not dwell on them.

Then, we continued with thermic titration with a NaOH solution of boric acid + pyrogallol mixtures. For the interpretation of the results, it was necessary to know the way the pyrogallol itself behaved from a thermic point of view, when treated with NaOH. Thus in figure 2 we provide the thermic titration curve of a 0.25 M solution of pyrogallol, with an equimolar NaOH solution. We noted a clear titration of the two hydroxyl functions of pyrogallol developing a total neutralization heat $\overline{\Delta H} = 5.9$ kcal/equiv. From this latter standpoint, the basicity of superior polyphenols (tetra-, penta- and hexahydroxybenzene) as well as their behaviour as chelating agents against boron and other trivalent elements, aroused our interest.

The neutralization curves of the boric acid mixtures containing variable amounts of pyrogallol are given in figures 3, 4 and 5.

After adding 1 mole pyrogallol to an equimolar boric acid solution, this has been titrated with 0.1 M solution of NaOH (see figure 3). The curve shows the titration of the two stages of acidity with distinct caloric effects: up to the first intersection exactly 1 equivalent of NaOH is consumed and 2 equivalents up to the other.

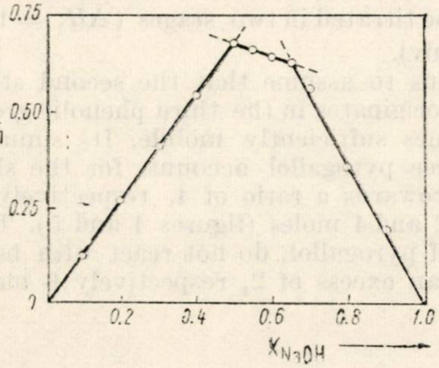


Fig. 3. — Isomolar series: (boric acid 0.1 M + pyrogallol 0.1 M) — sodium hydroxide 0.1 M.

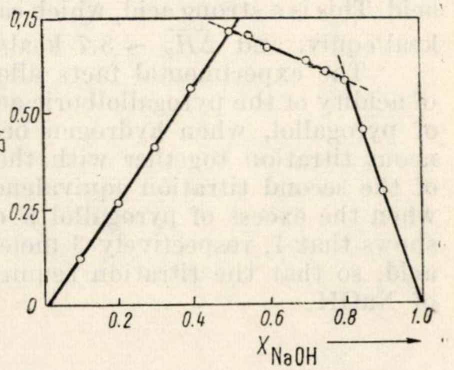


Fig. 4. — Isomolar series: (boric acid 0.1 M + pyrogallol 0.2 M) — sodium hydroxide 0.1 M.

If the proportion of the pyrogallol is increased up to 2 moles the curve shown in figure 4 is obtained, which differs from the previous one only by the appearance of the second accident of the titration curve after consuming 4 equivalents of NaOH.

The development is similar when the pyrogallol ratio has been raised to 4 moles; as seen in figure 5, the second intersection occurs after consuming 8 equivalents of NaOH, while the first one remains unchanged at 1 equivalent.

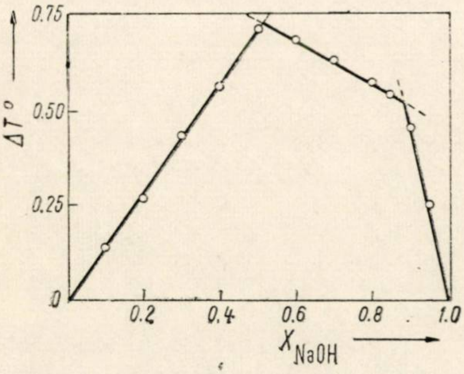


Fig. 5. — Isomolar series: (boric acid 0.1 M + pyrogallol 0.4 M) — sodium hydroxide 0.1 M.

Supposing that first the complex acid formed is titrated, from the initial part of the curve we have calculated the value of the neutralization heat, about 13.5 kcal/equiv. NaOH consumed, which is assumed equal to the neutralization heat of the pyrogallolboric acid on the first stage.

We note that the slope of the first part of the curves in figures 3, 4 and 5 remains the same, though the pyrogallol ratio is modified.

From the neutralization heat of 9.8 kcal/equiv. calculated from the NaOH excess in figure 3, a value of 3.7 kcal/equiv. for the second stage of neutralization of the pyrogallolboric acid may result.

DISCUSSION

It obviously results from the thermometric measurements that the borate anion forms, exothermically, a single compound with pyrogallol in a 1/1 ratio.

The mixtures of boric acid with variable amounts of pyrogallol, when titrated with NaOH, show the formation of monopyrogallolboric acid. This is a strong acid, which can be titrated in two stages ($\overline{\Delta H_1} = 13.5$ kcal/equiv. and $\overline{\Delta H_2} \sim 3.7$ kcal/equiv).

The experimental facts allow us to assume that the second stage of acidity of the pyrogallolboric acid originates in the third phenolic group of pyrogallol, when hydrogen becomes sufficiently mobile. Its simultaneous titration together with the free pyrogallol accounts for the shift of the second titration equivalence towards a ratio of 4, respectively 8, when the excess of pyrogallol is of 2 and 4 moles (figures 4 and 5). This shows that 1, respectively 3 moles of pyrogallol, do not react with boric acid, so that the titration requires an excess of 2, respectively 6 moles of NaOH.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1099 – 1106 (1967)

L'AMÉLIORATION DES CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRIQUES DES ACCUMULATEURS DU TYPE Zn(KOH)AgO PAR CERTAINES ADDITIONS DANS L'ÉLECTROLYTE*

I. BURLACU et S. LICĂ

Académie Militaire Générale, Bucarest, Şoseaua Panduri, 80—81

Reçu le 15 décembre 1966

On montre l'influence de l'addition des ions étrangers dans l'électrolyte des accumulateurs de la classe Zn(KOH)AgO. On a trouvé que l'addition des solutions d'halogénures en proportion de jusqu'à 30%, réduit le palier de 1,88 volts qui apparaît sur la courbe de décharge des accumulateurs et augmente ainsi le palier de 1,55 volts. On obtient le meilleur résultat par l'addition de l'iodure de potassium parce que, dans ce cas, la quantité d'argent qui se dissout dans l'électrolyte est minimale. De plus, cet accumulateur garde toutes les qualités de la cellule initiale, ayant l'avantage indiqué de réduire le palier de tension supérieure.

L'accumulateur Zn(KOH)AgO a commencé à être employé en pratique il y a relativement peu de temps. C'est seulement après qu'André[1] réussit à utiliser un diaphragme semi-perméable comme séparateur entre les masses actives des électrodes et de l'électrolyte, que ce couple électrochimique a pu être utilisé comme accumulateur. Il s'est imposé grâce à ses qualités exceptionnelles pouvant débiter des courants puissants sous une tension constante et une grande capacité spécifique.

A part les caractéristiques mentionnées ci-dessus, ce couple présente aussi certains désavantages, comme la dissolution du Zn dans du KOH avec dégagement d'hydrogène ou la dissolution de l'un des oxydes d'argent en KOH. De plus, la courbe de déchargement de cet accumulateur présente deux paliers : l'un à 1,864 et l'autre à 1,559 V, ce qui représente un désavantage lorsque nous sommes obligés de travailler à des tensions constantes. Du fait que la réaction électrochimique d'oxydation du zinc a lieu à un potentiel très proche du potentiel théorique, ces paliers qui apparaissent sur la courbe de déchargement sont entièrement dus aux processus électrochimiques ayant lieu à l'électrode positive en argent.

---

* Ouvrage communiqué à la troisième conférence nationale de chimie, Timişoara, 1966.

[1] H. ANDRÉ, *Bull. Soc. Electr. France*, **1**, 132 (1941).

Pour éviter tous ces désavantages, de nombreuses recherches ont été effectuées, par exemple : Dirske,[2,3] au cours des recherches effectuées sur la stabilité de l'électrode formée par des oxydes d'argent, a étudié également les réactions qui ont lieu, ainsi que le comportement du zinc en solutions alcalines ; Amilie[4] a étudié la solubilité des oxydes d'argent en solutions alcalines en montrant que c'est seulement l'oxyde monovalent d'argent (Ag_2O) qui est soluble en KOH. Cette solubilité atteint son maximum pour les solutions ayant une concentration de 30% KOH. Cela supposerait que lors d'un chargement total de l'électrode positive, l'accumulateur pourrait être conservé pendant longtemps sans perdre de sa capacité. Mais, en réalité, l'oxyde bivalent d'argent (AgO) passe avec le temps à l'oxyde monovalent (Ag_2O) avec dégagement d'oxygène, qui se dissout ensuite dans l'électrolyte. Dans le processus de chargement et déchargement l'Ag_2O se dépose sur les séparateurs ce qui mène finalement au court-circuitage de l'accumulateur.

Dirske a étudié les séparateurs nécessaires qui pourraient mener à une réduction sensible du transport de l'argent dans cette solution et est arrivé à la conclusion que certaines membranes d'origine animale réduiraient ce transport, mais pas complètement.

Les derniers temps Shaffer[5] a fait une étude sur le membranes sélectives changeantes d'ions qui pourraient être utilisées dans ce type d'accumulateurs. Mais il semble que l'introduction des ces membranes réduit de beaucoup les performances électriques des cellules.

Dans un ouvrage antérieur[6] nous avons mentionné quelques perfectionnements de l'électrode négative par l'introduction d'une poudre d'amalgame de cadmium dans la masse active.

On a fait aussi des recherches sur la masse active de l'électrode positive en couvrant l'argent synthétisé avec du palladium[7], ce qui n'a cependant pas apporté d'améliorations substantielles.

Les désavantages mentionnés ci-dessus subsistent, c'est-à-dire l'accumulateur a une durée de vie (un nombre de cycles) courte et la courbe de déchargement présente deux paliers.

Dans le présent travail nous nous sommes proposé de présenter les résultats de certaines recherches concernant l'influence sur ses caractéristiques électriques de quelques additions dans l'électrolyte de l'accumulateur (Hg Cd)Zn(KOH)AgO.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'appareillage utilisé dans cet ouvrage a été identique à celui utilisé auparavant[8]. L'interprétation des résultats a été effectuée à la lumière des recherches de Green[9], qui a appliqué les principes de la cynétique d'électrode aux courbes de déchargement d'une cellule.

---

[2] T.P. Dirske, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 920 (1959).

[3] T. P. Dirske, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 629 (1964).

[4] R. Amilie et P. Rüetschi, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 813 (1961).

[5] L. Shaffer, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 1 (1966).

[6] S. Lică et M. Ştefănescu, *Electrotehnica*, **3**, 98 (1963).

[7] Rhyne YR, «Wadd Technical Report» ad. 61—36, 1961, Projet 3145.

[8] I. Burlacu et S. Lică, *Bul. A.M.G.*, **2**, 89 (1965).

[9] S.B. Green et N.D. Green, *Sci. Reports*, **AF 19**, 604, 8377 (1962).

En pratique, on a confectionné des microaccumulateurs avec un amalgame de cadmium, oxyde de zinc, argent (Brevet d'invention n^0 42236/1962) en utilisant une plaque positive et une plaque négative ayant chacune un poids d'environ 2 g, qui ont été enveloppées chacune dans six couches de cellophane et on été soumises aux cycles de chargement-déchargement. Ce qui fait la différence entre un accumulateur et un autre, c'est la composition de l'électrolyte qui est donnée au tableau 1.

Pendant le processus de chargement-déchargement on a mesuré et calculé les caractéristiques électriques déduites théoriquement par la méthode de Green, comme : la tension en circuit ouvert, la tension finale, la constante de courant de la cellule, la constante de la tension et le courant de court-circuit.

Les données obtenues pour ces paramètres dépendant de la composition de l'électrolyte sont mentionnées au tableau 2.

Après trois cycles de chargement-déchargement, les microaccumulateurs ont été démembrés et on a fait, par la méthode de Volhard, l'analyse de l'argent qui est passé et s'est déposé dans les séparateurs des électrodes.

L'argent des séparateurs a été dissous en solution de HNO_3 10% à chaud, après quoi on a titré avec une solution de NH_4SCN en présence de la solution de $FeNH_4(SO_4)_2$ comme indicateur.

Dans le tableau 1 on présente les résultats obtenus dans cette analyse et le rendement en Ah obtenu après le deuxième cycle.

On constate que le rendement des accumulateurs en Ah montre une amélioration par rapport aux premiers cycles de chargement-déchargement et par rapport à l'accumulateur habituel n^0 1, pour l'addition d'une solution de NaCl 20%. C'est ainsi que la composition de l'électrolyte de (2,5 ml NaCl 20% + 7,5 ml KOH 40%) η_{Ah} est de 96,5% par rapport à celle de 93,5 % de l'accumulateur n^0 1.

Le rendement montre de petites variations chez les microaccumulateurs avec addition de solutions préparées sur la base d'autres halogénures par rapport à l'accumulateur n^0 1. En ce qui concerne l'addition des solutions qui contiennent les ions : SO_4^{--}, MnO_4^-, PO_4^{---}, on observe que le rendement en Ah diminue en partant de la solution qui contient des ions $SO_4^{--}(\eta = 80^0/_0)$ et en allant vers la solution qui contient des ions PO_4^{---} $(\eta = 40\%)$.

Le rendement en Ah diminue encore plus chez les accumulateurs n^{os} (17 – 20) qui contiennent comme addition à la solution d'électrolyte des ions SCN^- et CN^-.

A remarquer dans le même tableau la quantité d'argent qui passe dans le séparateur. Celle-ci augmente pour les accumulateurs à ions Cl^- de $13{,}3 \times 10^{-3}$ g/g électrode, pour l'accumulateur n^0 1 à $51{,}3 \times 10^{-3}$, pour l'accumulateur n^0 3, puis elle diminue pour les accumulateurs qui contiennent des ions Br^- et I^-. L'accumulateur qui perd la plus petite quantité d'argent dans les séparateurs est celui qui contient des ions I^- ajoutés à la solution d'électrolyte. Cette quantité est quatre fois plus petite que la quantité d'argent qui passe dans les séparateurs chez l'accumulateur normal. L'influence de l'addition des ions halogènes dans l'électrolyte de l'accumulateur n^0 1 sur les courbes de décharge est présentée sur la figure 1. En même temps, avec l'introduction des ions (F^-, Cl^-, Br^-, I^-), le palier de 1,86 V commence à diminuer et le palier de 1,556 V augmente d'une manière correspondante.

Au moment où le nombre de ml de la solution de halogénure ajoutée devient égal au nombre de ml de la solution de KOH, le palier de déchargement du halogénure respectif apparaît aussi sur la courbe de déchargement, tandis que le palier de 1,86 V disparaît. On obtient des courbes similaires à celles présentées sur la figure 1 par l'expérimentation des accumulateurs qui contiennent des additions de halogénures.

L'influence de l'addition des autres ions à l'électrolyte de l'accumulateur sur les courbes de déchargement se manifeste de la même manière, mais ne présente pas d'intérêt pratique

Tableau 1

Données plus importantes sur des accumulateurs expérimentés

N°	Composition de l'électrolyte	Ah chargés	Ah obtenus	Rendement	Cycle	ml NH_4SCN n/10	Argent retenu dans le séparateur g/g électrode
1	2	3	4	5	6	7	8
1	10 ml KOH 40%	0,300	0,280	93,5%	2	2,5	$13,3 \cdot 10^{-3}$
2	2,5 ml Na Cl 20% 7,5 ml KOH 40%	0,300	0,290	96,5%	2	3,6	$19. \ 10^{-3}$
3	5 ml Na Cl 20% 5 ml KOH 40%	0,300	0,260	87,0%	2	9,7	$51,3 \cdot 10^{-3}$
4	7,5 ml Na Cl 20% 2,5 ml KOH 40%	0,300	0,240	80,0%	2	1,7	$9 \cdot 10^{-3}$
5	2,5 ml NaF sat 7,5 ml KOH 40%	0,300	0,250	83,5%	2	7	$36,9 \cdot 10^{-3}$
6	5 ml NaF sat 5 ml KOH 40%	0,300	0,245	82,0%	2	3,50	$18,2 \cdot 10^{-3}$
7	2,5 ml Na Br 20% 7,5 ml KOH 40%	0,300	0,285	95%	2	1,0	$5,3 \cdot 10^{-3}$
8	5 ml Na Br 20% 5 ml KOH 40%	0,300	0,260	86,5	2	0,5	$2,65 \cdot 10^{-3}$
9	2,5 ml Na I 20% 7,5 ml KOH 40%	0,300	0,285	95%	2	0,5	$2,65 \cdot 10^{-3}$
10	5 ml Na I 20% 5 ml KOH 40%	0,300	0,280	93,5%	2	0,5	$2,65 \cdot 10^{-3}$
11	2,5 ml $NaSO_4$ sat 7,5 ml KOH 40%	0,300	0,240	80%	2	5,40	$28,5 \cdot 10^{-3}$
12	5,0 ml Na_2SO_4 sat 5,0 ml KOH 40%	0,300	0,200	66,7%	2	2,62	$13,4 \cdot 10^{-3}$
13	2,5 ml $KMnO_4$ sat 7,5 ml KOH 40%	0,300	0,190	63,5%	2	5,00	$26,4 \cdot 10^{-3}$
14	5,0 ml $KMnO_4$ sat 5,0 ml KOH 40%	0,300	0,175	58,2%	2	6,70	$35,3 \cdot 10^{-3}$
15	2,5 ml Na_3PO_4 20% 7,5 ml KOH 40%	0,300	0,160	53,5%	2	2,4	$12,3 \cdot 10^{-3}$
16	5,0 ml Na_3PO_4 20% 5,0 ml KOH 40%	0,300	0,120	40%	2	3,95	$20,8 \cdot 10^{-3}$
17	2,5 ml KSCN 20% 7,5 ml KOH 40%	0,300	0,145	48,4%	2	—	—
18	5,0 ml KSCN 20% 5,0 ml KOH 40%	0,300	0,060	20%	2	—	—
19	2,5 ml KCN 20% 7,5 ml KOH 40%	0,300	0,100	33,4%	2	—	—
20	5,0 ml KCN 20% 5,0 ml KOH 40%	0,300	0,080	26,7%	2	—	—

tant donné que le nombre d'ampères-heures obtenus au déchargement est trop petit. De plus, chez les accumulateurs qui contiennent des ions SCN^- et CN^- dans l'électrolyte, la quantité d'argent qui est passée dans les séparateurs a été si grande, que sa détermination n'a plus présenté d'intérêt (la plaque d'argent a été fortement corrodée, presque à moitié et elle est passée par les séparateurs).

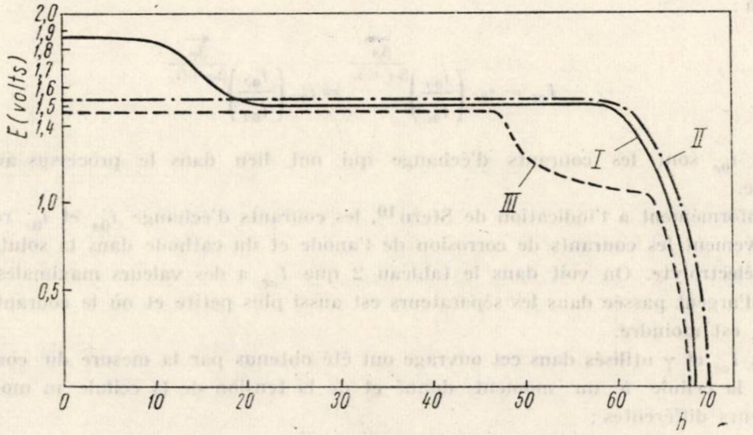


Fig. 1. — L'influence de l'addition de l'ion Cl^- dans l'électrolyte de l'accumulateur (HgCdZnO)Zn|KOH|AgO ;

I, la courbe normale en sol. de KOH 40% ; II, la courbe pour la sol. de 25% NaC et 75% KOH ; III, la courbe pour la sol. de 50% NaCl et 50% KOH.

Tableau 2

Les paramètres des cellules expérimentés

N°	L'accumulateur	E_{oc} (V)	I_{cc} (A)	γ (V)	i_{sc} (A) mesuré	Obs.
1	Zn/KOH/AgO	1,8632	50×10^{-6}	$6{,}5 \times 10^{-3}$	3,5	
1′	Zn/KOH/Ag_2O	1,5861	60×10^{-6}	$13{,}8 \times 10^{-3}$	2,8	
2	(HgCd) Zn/KOH/AgO	1,8632	$24{,}2 \times 10^{-6}$	$8{,}35 \times 10^{-3}$	4	
2′	(HgCd) Zn/KOH/Ag_2O	1,6014	35×10^{-6}	28×10^{-3}	2,9	
3	(HgCd) Zn/$\substack{\text{KOH } 75\,\% \\ \text{NaF } 25\,\%}$ /AgO	1,8637	8400×10^{-6}	$18{,}2 \times 10^{-3}$	3,3	
3′	(HgCd) Zn/$\substack{\text{KOH } 75\,\% \\ \text{NaF } 25\,\%}$ /Ag_2O	1,5873	1100×10^{-6}	$23{,}2 \times 10^{-3}$	2,85	
4	(HgCd) Zn/$\substack{\text{KOH } 75\,\% \\ \text{NaCl } 25\,\%}$ /AgO	1,8609	4122×10^{-6}	21×10^{-3}	2,8	
4′	(HgCd) Zn/$\substack{\text{KOH } 75\,\% \\ \text{NaCl } 25\,\%}$ /Ag_2O	1,5879	1162×10^{-6}	28×10^{-3}	2,2	
5	(HgCd) Zn/$\substack{\text{KOH } 75\,\% \\ \text{NaBr } 25\,\%}$ /AgO	1,8623	5120×10^{-6}	24×10^{-3}	4,1	
5′	(HgCd) Zn/$\substack{\text{KOH } 75\,\% \\ \text{NaBr } 25\,\%}$ /Ag_2O	1,5900	2130×10^{-6}	$28{,}4 \times 10^{-3}$	3,7	
6	(HgCd) Zn/$\substack{\text{KOH } 75\,\% \\ \text{NaI } 25\,\%}$ /AgO	1,8537	1120×10^{-6}	70×10^{-3}	1,5	
6′	(HgCd) Zn/$\substack{\text{KOH } 75\,\% \\ \text{NaI } 25\,\%}$ /Ag_2O	1,5592	850×10^{-6}	$23{,}5 \times 10^{-3}$	0,8	

Dans le tableau 2 on présente les paramètres de la cellule E_{0c}, I_{cc} et γ déduits théoriquement par la méthode de Green, où E_{0c} désigne la tension de la cellule en circuit ouvert, I_{cc} est la constante du courant de la cellule et γ est la constante de la tension de la cellule ; $\gamma = |\overrightarrow{\beta_a}| + |\overleftarrow{\beta_c}|$ et $\overrightarrow{\beta_a}$ est la pente Tafel pour le processus d'oxydation anodique et $\overleftarrow{\beta_c}$ est la pente Tafel pour le processus de réduction cathodique correspondant. I_{cc} à son tour, est égal à :

$$I_{cc} = i_{0c}\left(\frac{i_{0a}}{i_{0c}}\right)^{\frac{\overrightarrow{\beta a}}{\beta a + \beta c}} = i_{0a}\left(\frac{i_{0c}}{i_{0a}}\right)^{\frac{\overleftarrow{\beta c}}{\beta a + \beta c}}$$

où i_{0a} et i_{0c} sont les courants d'échange qui ont lieu dans le processus anodique et cathodique.

Conformément à l'indication de Stern[10], les courants d'échange i_{0a} et i_{0c} représentent ici effectivement les courants de corrosion de l'anode et du cathode dans la solution respective de l'électrolyte. On voit dans le tableau 2 que I_{cc} a des valeurs maximales là, où la quantité d'argent passée dans les séparateurs est aussi plus petite et où le courant de court-circuit i_{sc} est moindre.

Les I_{cc} et γ utilisés dans cet ouvrage ont été obtenus par la mesure du courant i qui passe par la cellule à un moment donné et de la tension de la cellule au moment E_t à deux valeurs différentes :

$$E_1 = E_{0c} - \gamma \log \frac{i_1}{I_{cc}}$$

$$E_2 = E_{0c} - \gamma \log \frac{i_2}{I_{cc}}$$

Par la solution de ces équations en γ et I_{cc} on obtient les valeurs données au tableau 2.

DISCUSSION

De la mesure des potentiels des électrodes de l'accumulateur (Hg Cd) Zn (KOH)AgO il résulte que les phénomènes qui se produisent sur l'électrode négative sont déterminés par la transformation réversible du zinc en oxyde de zinc, processus qui se passe au potentiel de $-1{,}2626$ V, très proche de celui donné théoriquement, de sorte que la forme des courbes de déchargements est déterminée tout d'abord par les processus électrochimiques qui ont lieu sur l'électrode positive.

La réduction de AgO à Ag_2O a lieu pendant le déchargement sur l'électrode positive à un potentiel de 0,6032 V et la réduction de l'Ag_2O à Ag a lieu ensuite à un potentiel de 0,3422 V, conformément aux réactions suivantes :

$$2Ag + 2OH^- \underset{+\,2e}{\overset{-\,2e}{=\!=}} Ag_2O + H_2O \qquad (1)$$

$$Ag_2O + 2OH^- \underset{+\,2e}{\overset{-\,2e}{=\!=}} 2AgO + H_2O. \qquad (2)$$

---

[10] M. Stern, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 645 (1957).

La formation de ces deux oxydes détermine les deux paliers de la courbe ($E-t$) pendant le chargement et le déchargement des accumulateurs.

Dans ce travail on a fait des recherches sur l'amélioration de la courbe ($E-t$) pour les accumulateurs à amalgame de cadmium-oxyde de zinc-argent par l'introduction des ions halogènes, SO_4^{--}, PO_4^{---} ; MnO_4^-, SCN^-, CN^- dans l'électrolyte.

Parmi ces ions, ceux qui présentent de l'intérêt sont les ions halogènes qui conservent le rendement du courant proche de celui de l'accumulateur normal. Quoique les potentiels de déchargement des halogènes varient du fluor à l'iode par rapport au potentiel de déchargement des ions OH^-, dans certaines conditions d'activité des ions halogènes peut avoir lieu un déchargement simultané des ions halogènes et OH^-.

D'autre part, les halogénures d'argent dans un milieu fortement alcalin se transforment en oxyde monovalent d'argent d'après les réactions suivantes :

$$AgX + KOH = AgOH + KX \qquad (3)$$

$$2AgOH = Ag_2O + H_2O. \qquad (4)$$

Les halogénures d'argent ont une solubilité assez faible dans un milieu neutre et on pourrait s'attendre à ce que le taux de l'argent qui passe dans les séparateurs diminue. Mais en réalité, les halogènes qui ont un potentiel de déchargement plus positif que celui de l'ion OH^-, comme c'est le cas pour l'ion fluor et chlore, produisent une augmentation du transport de l'argent, tandis que les halogènes des potentiels de déchargement moins positifs empêchent le passage de l'argent dans la cellophane ayant un minimum d'argent passé dans la cellophane. Ceci est également confirmé par les paramètres des cellules I_{cc}, E_{0c} et γ présentés au tableau 2.

Il résulte de ces expériences que la constante du courant de la cellule I_{cc} est beaucoup plus grande lorsque plusieurs ions qui concourent au processus de l'électrode se trouvent dans l'électrolyte. Il s'ensuit que les ions qui ont un potentiel de déchargement moins positif que les ions OH^-, influent d'une manière favorable sur le passage de l'argent de l'électrode dans le séparateur et l'électrolyte.

La méthode proposée par Green[9] peut être appliquée avec succès aux cellules primaires, mais pour les cellules secondaires elle a le désavantage, de ne pas donner la possibilité de détermination de la durée de vie de la cellule, c'est-à-dire le nombre des cycles de chargement-déchargement.

Le problème qui se pose est si, de la combinaison des principes qui sont à la base de la cynétique des réactions d'électrode et des données thermodynamiques des potentiels chimiques que les électrodes acquièrent pendant les cycles de chargement-déchargement, l'on peut déduire, une équation théorique qui puisse être appliquée avec succès aux cellules secondaires.

En tout cas, le système électrochimique : amalgame de cadmium-oxyde de zinc-argent, présente une constante de tension de la cellule assez petite, ce qui montre le fait observé en pratique que ce système peut débiter des courants puissants sous une tension constante.

CONCLUSIONS

1. L'addition des ions halogènes dans l'électrolyte d'un accumulateur à amalgame de cadmium-oxyde de zinc-argent apporte l'amélioration de la courbe de déchargement ($E-t$), lorsqu'on ajoute à l'électrolyte KOH 40% une solution de halogénures d'une concentration de 20% dans une proportion variant de 15 à 30%.

2. Lorsque la quantité de solution de halogénure dépasse 30% sur le papier de la courbe de déchargement ($E-t$) le potentiel du déchargement du halogénure d'argent commence à apparaître, ce qui conduit à la détérioration des caractéristiques électriques de l'accumulateur.

3. La méthode de calcul des paramètres I_{cc} et γ, par la mesure de la tension en circuit ouvert E_{0c} et E_t, permet d'établir facilement si le système «redox» utilisé pour chaque électrode convient ou non à la cellule choisie. Cette méthode décrit la possibilité d'un développement plus opératif des piles à combustion, ce qui représente aujourd'hui le principal problème à résoudre dans la transformation directe de l'énergie des combustibles en énergie électrique.

4. La réalisation d'une courbe de déchargement ($E-t$) à un seul palier, correspondant au fonctionnement de l'électrode d'argent seulement pour le palier AgO, augmente substantiellement le rendement des accumulateurs du type amalgame de cadmium-oxyde de zinc-argent. Etant donné que l'introduction des ions halogènes dans l'électrolyte ne résout pas également le problème de la dissolution de l'argent dans KOH, des recherches seront continuées dans cette direction.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1107 – 1113 (1967)

INVESTIGATION ON THE FORMATION IN SOLUTION OF THE COMPLEX COMBINATIONS OF Co (II) AND Ni (II) WITH DIETHYLAMINE BY MEANS OF THE "METAL-COMPLEX" ELECTRODE $Ag|[Ag(Et_2NH)_2]^+, Et_2NH$

G. POPA and V. MAGEARU

Laboratory of Analytical Chemistry, University of Bucharest,
Spl. Independenţei, nr. 89

Received February 24, 1967

In the present paper the "metal-complex" type electrode $Ag|[Ag(Et_2NH)_2]^+, Et_2NH$ of the second class, reversible towards diethylamine, is described. By means of this electrode the formation curves were determined, and the successive stability constants of the complexes $[Co(Et_2NH)_n]^{2+}$ and $[Ni(Et_2NH)_n]^{2+}$ in an aqueous solution were calculated.

The study by potentiometric methods of the formation equilibrium of the complex combinations in solution is mainly based on the use of metallic electrodes of the first class, reversible to the ion of the metal the electrode is made of. Yet, a small number of such electrodes allow precise measurings, because most of the metals polarize or suffer secondary reactions on the electrode and some unreproducible potentials are obtained.

Also, in very few cases and for the same purpose electrodes of the second type reversible to the anion of a difficultly soluble salt, were used. But these electrodes are limited to the study of the halogen or of the pseudohalogens and have the disadvantage of a difficult stabilization and manufacturing.

The glass electrodes have a higher inner electric resistance and need an electronic apparatus for their measurements; nevertheless they have been more widely used. The calculation of the formation constants is also indirectly solved by means of the hydrogen ions and thus affected by errors; its use is therefore limited for the study of complexes with ligands having an acid or basic character. Besides, we must notice its extreme fragility, its high price and the fact that it cannot be used in strong acid, strong basic or nonaqueous media.

To widen the field of analytical methods and that of the possibilities of investigation in the domain if the complex combinations in the solution, a new class of electrods, of type two, in which the hard soluble combination is replaced, were worked out and studied in a series of former papers.[1-4]

These electrodes, called of the "metal-complex" type can be represented as follows:

$$\text{Me} \mid [\text{Me L}_p]^{(a-pb)+},\ \text{L}^{b-} \tag{1}$$

They are reversible as against the ligand L^{b-}, which forms the complex $[\text{Me L}_p]^{(a-pb)+}$, with the ions Me^{+a}.

The part of the ligand L can be played by many anions and neutral molecules. Thus, in the above mentioned papers, the following electrodes of the "metal-complex" type were studied:

$$\text{Ag} \mid [\text{Ag(NH}_3)_2]^+,\ \text{NH}_3 \tag{2}$$
$$\text{Ag} \mid [\text{Ag(S}_2\text{O}_3)_2]^{3-},\ \text{S}_2\text{O}_3{}^{2-} \tag{3}$$
$$\text{Ag} \mid [\text{Ag}(2{,}2'-\text{dipy})_2]^+,\ 2{,}2'-\text{dipy} \tag{4}$$
$$\text{Ag} \mid [\text{Ag(Et}_2\text{NH})_2]^+,\ \text{Et}_2\text{NH} \tag{5}$$

(dipy = dipyridine; Et = ethyl)

Silver was selected in order to obtain these electrodes, because on the one hand silver does not polarize and gives perfectly reproducible potentials, and on the other hand silver ions form very stable soluble complexes with a great number of ligands according to the following reaction:

$$\text{Ag}^+ + p\text{L}^{b-} \rightleftharpoons [\text{Ag L}_p]^{(pb-1)-} \tag{6}$$

If the ions of another metal Me^{z+}, which forms complex compounds with the ligand L, are present in the solution,

$$\text{Me}^{z+} + n\text{L}^{b-} \rightleftharpoons [\text{Me L}_n]^{(nb-z)-} \tag{7}$$

a competitive equilibrium is established between the reactions (6) and (7).

The equilibrium concentration of the ligand in the reaction (7), can be determined with an adequate electrode of the "metal-complex" type. The determination of the successive constants in the formation of the complexes $[\text{Me L}_n]^{(nb-z)-}$ is then possible, by using the formation curves $\bar{n}-p[\text{L}]$, of the Bjerrum type[5].

In the present paper the electrode of the "metal-complex" type (5) was used for the study of the formation, in a aqueous solution of the complex combinations of Co(II) and Ni(II) with diethylamine, making use of the equilibrium established between the competitive systems:

$$\text{Ag}^+ + 2\text{Et}_2\text{NH} \rightleftharpoons [\text{Ag(Et}_2\text{NH})_2]^+ \tag{8}$$
$$\text{Me}^{2+} + n\text{Et}_2\text{NH} \rightleftharpoons [\text{Me(Et}_2\text{NH})_n]^{2+}. \tag{9}$$

---

[1] C. Luca, V. Magearu and Gr. Popa, *J. Electroanalyt. Chem.*, **12**, 45 (1966).

[2] V. Magearu, C. Luca, and M. Teodorescu, *J. Electroanalyt. Chem.*, **12**, 148 (1966).

[3] C. Luca, *Bull. Soc. chim. France*, **7**, 2556 (1967).

[4] Gr. Popa, V. Magearu and C. Luca, *J. Electroanalyt. Chem.* (under print).

[5] J. Bjerrum, "Metal ammine formation in aqueous solution" ,Hasse, Copenhagen, 1957, p. 37.

THEORY

Let us consider the halfcell

$$\mathrm{Ag} \mid \mathrm{Ag}^+,\ \mathrm{Et_2NH} \tag{10}$$

in which the equilibrium (8) characterized by the following constant is established:

$$\mathrm{K} = \frac{a_{\mathrm{Ag}^+}\, a^2_{\mathrm{Et_2NH}}}{a_{[\mathrm{Ag(Et_2NH)_2}]^+}} \tag{11}$$

The potential of the silver electrode given by the halfelement (10) may be expressed by Nernst's relation:

$$E = E^\circ_{\mathrm{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\mathrm{Ag}^+} \tag{12}$$

If a_{Ag^+} is replaced in (12) by its value from (11) we have:

$$E = E^\circ_{\mathrm{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\mathrm{K} \cdot a_{[\mathrm{Ag(Et_2NH)_2}]^+}}{a^2_{\mathrm{Et_2NH}}} \tag{13}$$

or:

$$E = E^\circ_{\mathrm{Ag}|[\mathrm{Ag(Et_2NH)_2}]^+} - \frac{RT}{F} \ln a^2_{\mathrm{Et_2NH}} \tag{14}$$

in which $E^\circ_{\mathrm{Ag}|[\mathrm{Ag(Et_2NH)_2}]^+}$ is the standard potential of the second type electrode obtained in this way. This depends on the standard potential of the silver electrode E°_{Ag}, on the instability constant of the complex $[\mathrm{Ag(Et_2NH)_2}]^+$ and on the concentration of these complex ions in solution, given in the following relation:

$$E^\circ_{\mathrm{Ag}|[\mathrm{Ag(Et_2NH)_2}]^+} = E^\circ_{\mathrm{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln \mathrm{K} \cdot a_{[\mathrm{Ag(Et_2NH)_2}]^+} \tag{15}$$

Formulas (14) and (15) are true if the concentration of the silver ions in the reaction (8), which remains constant in a series of measurements, is very low in comparison with the concentration of the diethylamine ($C_{\mathrm{Ag}^+} / C_{\mathrm{Et_2NH}} \simeq 1/10^6$). In these conditions the equilibrium (8) is practically displaced to the right and $C_{[\mathrm{Ag(Et_2NH)_2}]}{}^+ \simeq C_{\mathrm{Ag}^+}$; in the solution only complexes of the type considered, in a 1 :2 ratio, are forming.

The use of the electrode (5) for the determination of the concentration or of the activity at equilibrium of the $\mathrm{Et_2NH}$ is thus conditioned by the knowledge of the standard potential of the electrode given by relation (15). In order to avoid the previous determination and calculation of this potential in practice one can make use of one of the variants presented in the notes:[1, 3]

Thus, when the constant K is exactly known the relation:

$$\lg a_{\mathrm{Et_2NH}} = \frac{p\mathrm{K}}{2} - \frac{\Delta E}{0.11831} \tag{16}$$

is used for 25°, where ΔE is the e.m.t. value of an element of the form:

$$\mathrm{Ag} \,|\, \mathrm{Ag}^+ \,|\, \mathrm{NH_4NO_3}\ \text{(saturated)} \,|\, \mathrm{Et_2NH},\ [\mathrm{Ag(Et_2NH)_2}]^+ \,|\, \mathrm{Ag} \qquad (17)$$

When the value of the constant K is unknown, the relation is the following:

$$\lg\, a_{\mathrm{Et_2NH}} = \lg\, a_{(\mathrm{Et_2NH})_s} + \frac{\Delta E}{0.11831} \qquad (18)$$

in which ΔE is the e.m.t. of an element of the form:

$$\begin{aligned}\mathrm{Ag} \,|\, [\mathrm{Ag(Et_2NH)_2}]^+,\ (\mathrm{Et_2NH})_s \,|\, \mathrm{NH_4NO_3}\ \text{(saturated)} \,|\\ \mathrm{Et_2NH_4}\, [(\mathrm{Ag(Et_2NH)_2}]^+ \,|\, \mathrm{Ag} \qquad (19)\end{aligned}$$

and $(\mathrm{Et_2NH})_s$ is a standard $\mathrm{Et_2NH}$ quantity.

In all the cells, the total quantity of silver ions is equal and very small.

In the case of several measurements, an electrode standardized by means of the left hand halfelement (19) can be used, similarly to the normal standardizing of pH-meters and the value of the $\mathrm{Et_2NH}$ in solution of the right hand halfelement (19) can be read directly on the dial of the measuring apparatus. If a quantity of another metal Me^{2+} (in the present case Co^{2+}, or Ni^{2+}) is introduced into this halfelement, which also forms complexes with the $\mathrm{Et_2NH}$, than $a_{\mathrm{Et_2NH}}$ can be determined by means of relation (18).

When the experimental conditions do not permit the maintainence of the proportion $C_{\mathrm{Ag^+}}/C_{\mathrm{Et_2NH}} \simeq 1/10^6$ in solution, and the Ag^+ ions form successively several complexes[3] with $\mathrm{Et_2NH}$, relation (18) takes the general form, for 25°:

$$\lg\, a_{\mathrm{Et_2NH}} = \lg\, a_{(\mathrm{Et_2NH})_s} + \frac{\Delta E}{\overline{p} \cdot 0.05916} \qquad (20)$$

Relation (20) can be applied in order to determine $a_{\mathrm{Et_2NH}}$, only if the following formation curve of the equilibrium, which is established in the left hand halfelement (19),

$$\mathrm{Ag}^+ + p\mathrm{Et_2NH} \rightleftharpoons [\mathrm{Ag(Et_2NH)}_p]^+ \qquad (21)$$

as well as Leden's functions[6],

$$\psi = \frac{C_{\mathrm{Ag^+}}}{[\mathrm{Ag^+}]} = 1 + \mathrm{K}_1\, [\mathrm{Et_2NH}] + \mathrm{K}_2 [\mathrm{Et_2NH}]^2 + \ldots + \mathrm{K}_N [\mathrm{Et_2NH}]^N \quad (22)$$

are known.

When the stability of the two competitive systems is not previously known the general procedure[3] for the calculation of the ligand concentration at equilibrium, using solutions with corresponding functions ψ having the same concentration of free ligand, may be applied.

---

[6] I. LEDEN, *Z. phys. Chem.*, **A 188**, 160 (1941).

EXPERIMENTAL

In the present paper using the electrode of the type "metal-complex" (5) for two competitive systems of the (8) and (9) reaction type, the formation constants of the complex combinations Co(II) and Ni(II) with diethylamine in aqueous solution, were determined.

The study of the electrode complex $[Ag(Et_2NH)_2]^+$, necessary for the knowledge of the combining proportion of Ag : Et_2NH was made in a series of former papers.[4, 7]

Because in the present paper we assumed the peculiar case presented in note,[1] relation (18) was used for the calculation of the free diethylamine. This is the case when the silver ions in solution form with the necessary high concentrations of Et_2NH, only the $[Ag(Et_2NH)_2]^+$ complex. In this relation ΔE is determined by elements of the form :

$$Ag \mid [Ag(Et_2NH)_2]^+, Et_2NH \mid NH_4NO_3 \text{ (saturated)} \mid Me^{2+}, Et_2NH, [Ag(Et_2NH)_2]^+ \mid Ag \quad (23)$$

The total quantity of silver in both halfcells of the element (23) (which is practically totally complexated), is equal and very low ($\sim 10^{-6}$ M), so that the left hand halfelement can be taken as standard and gives the emt value corresponding to the total concentration of the diethylamine C_{Et_2NH} (the quantity of the Et_2NH existing in the silver complex is negligible).

Having the equilibrium concentration of the diethylamine for a series of total concentrations of dietyhlamine and Me^{2+}, we can calculate the values of the average number of ligands :

$$n = \frac{C_{Et_2HH} - [Et_2NH]}{C_{Me^{2+}}} \quad (24)$$

and then trace the $\bar{n} - p[Et_2NH]$ formation curves of the Bjerrum type[5] from which we can determine the successive formation constants of the studied complexes.

For these determinations solutions prepared from *p.a.* Merck and Carlo Erba purity substances in doubly distilled water were used.

The ionic strength of the solutions was maintained constant at the value of $\mu = 2$ with NH_4NO_3.

The cells were thermostated at a constant temperature of 25 ± 0.1°, and the electromotive tension (e.m.t.) was measured by means of a VEB — Meßtechnik, Mellenbach, potentiometer with a ±0.1 mV precision.

The experimental data obtained are listed in tables 1 and 2.

Table 1

Experimental data obtained for the Co^{2+} – Et_2NH system **25° $\mu = 2$ (NH_4NO_3)**

$C_{Co^{2+}}$	C_{Et_2NH}	$-\Delta E$(V)	$[Et_2NH]$	$p[Et_2NH]$	$\bar{n}$
0.2380	0.07238	0.1728	0.002485	2.6048	0.293
0.2271	0.13818	0.1667	0.005438	2.2726	0.585
0.2174	0.19826	0.1577	0.009140	2.0392	0.869
0.2083	0.25333	0.1497	0.013647	1.8650	1.146
0.2000	0.30400	0.1421	0.018995	1.7214	1.425
0.1923	0.35654	0.1210	0.026195	1.5818	1.718
0.1785	0.43428	0.1194	0.042255	1.3741	2.194
0.1250	0.40331	0.0920	0.066981	1.1740	2.691
0.1200	0.48398	0.0732	0.116000	0.9355	3.066
0.1154	0.55844	0.0620	0.166550	0.7785	3.396
0.1111	0.62740	0.0515	0.229701	0.6389	3.579
0.1071	0.69140	0.0449	0.287890	0.5408	3.767
0.1034	0.75100	0.0390	0.350860	0.4549	3.870
0.1000	0.80663	0.0346	0.410620	0.3866	3.960

---

[7] Gr. Popa, C. Luca and V. Magearu, *J. Chim. phys.*, **60**, 355 (1963).

Table 2

Experimental data obtained for the Ni^{2+} – Et_2NH system 25° $\mu = 2(NH_4NO_3)$

$C_{Ni^{2+}}$	C_{Et_2NH}	$-\Delta E(V)$	$[Et_2NH]$	$p[Et_2NH]$	$\bar{n}$
0.4411	0.04745	0.2478	0.000377	3.4238	0.106
0.4285	0.11523	0.2711	0.000581	3.2360	0.267
0.4090	0.21998	0.2715	0.001098	2.9593	0.535
0.3913	0.31564	0.2651	0.001788	2.7475	0.802
0.3750	0.40331	0.2542	0.002828	2.5486	1.068
0.3600	0.48398	0.2433	0.004197	2.3770	1.332
0.3460	0.55844	0.2319	0.006049	2.2183	1.596
0.3214	0.69140	0.2062	0.012367	1.9077	2.112
0.3000	0.80663	0.1823	0.023000	1.6383	2.612
0.2813	0.90746	0.1598	0.040140	1.3964	3.083
0.2647	0.99643	0.1393	0.065754	1.1821	3.516
0,2500	1.07551	0,1190	0.105480	0.9769	3,880
0,2368	1.14628	0,1023	0.155681	0.8078	4.183
0,2250	1.20995	0,0895	0.211000	0.6758	4.439
0,2143	1.26756	0.0776	0.294550	0.5308	4.540
0.1956	1.36777	0.0614	0.412680	0.3844	4.882
0.1800	1.45194	0.0480	0.569040	0.2449	4.905

DISCUSSION

As it can be seen from figure 1, the formation curve of the $Co^{2+} - Et_2NH$ system, for the concentration range used, shows the formation in solution of 4 complexes. In order to underline also the formation of superior complexes, high concentrations of Co^{2+} were necessary, which produced the precipitation of the respective hydroxide, thus hindering determinations.

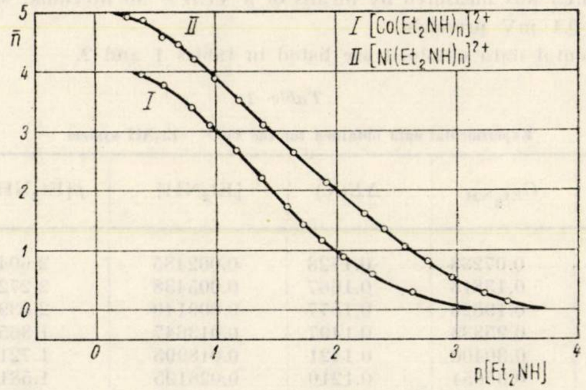


Fig. 1. — Formation curves of the Co^{2+} – Et_2 NH and Ni^{2+} – Et_2NH systems.

In the Ni^{2+} – Et_2NH system, the formation curve also shows the existence in solution of the $[Ni(Et_2NH)_5]^{2+}$ complex, which appears only at higher concentrations of 1M in Et_2NH ; these concentrations are rather difficultly obtained especially for the above easily volatile organic ammine. However, since high Et_2NH concentrations are necessary, the logarithm of the stability constants of the superior Co(II) and Ni(II) complexes with Et_2NH, would very likely assume negative values thus proving a marked instability of these complexes.

By taking into account both complex systems we can say that those of the Ni(II) are the most stable, since the formation curve is displaced towards higher values of the $p\ [Et_2NH]$.

This did not occur unexpectedly since the tendency of the Ni(II) to form complex ammines more stable than those of the Co(II) is well known.

Table 3

Values of the formation constants of the Co(II) and Ni(II) complexes with diethylamine at 25° and at the ionic strength of $\mu = 2\ (NH_4NO_3)$

n	$[Co(Et_2NH)_n]^{2+}$		$[Ni(Et_2NH)_n]^{2+}$	
	$p\ [Et_2NH]_{\bar{n}=n-\frac{1}{2}}$	$\lg k_n$	$p\ [Et_2NH]_{\bar{n}=n-\frac{1}{2}}$	$\lg k_n$
1	2.341	2.103	2.985	2.776
2	1.680	1.416	2.265	2.185
3	1.215	1.249	1.681	1.753
4	0.734	1.067	1.170	1.209
5			0.634	0.938

In table 3 there are shown the successive stability constants

$$k_n = \left(\frac{1}{[Et_2NH]}\right)_{\bar{n}=n-1/2} \tag{25}$$

obtained from the formation curves as well as the corrected ones by means of the following relation given by Bjerrum[5]:

$$k_n = \left(\frac{1}{[Et_2NH]}\right)_{\bar{n}=n-1/2} \frac{1+\sum\limits_{t=1}^{t=n-1} \dfrac{1+2t}{[Et_2NH]^t\, k_{n-1}\cdot k_{n-2}\cdots k_{n-t}}}{1+\sum\limits_{t=1}^{t=N-n} (1+2t)[Et_2NH]^t\, k_{n+1}\cdots k_{n+t}} \tag{26}$$

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1115 – 1121 (1967)

COMBINAISONS COMPLEXES DES THIOSEMICARBAZONES. II

CHLORURES THIOSEMICARBAZON-MERCURE(II)

I. GRECU et MARIA NEAMȚU

Faculté de Pharmacie, Laboratoire de Chimie minérale, Cluj,
str. Pasteur, 4

Reçu le 4 janvier 1967

On décrit de nouvelles combinaisons complexes de Hg(II) en utilisant comme ligands : *ortho*-et *para*-nitrothiosemicarbazone, *para*-diméthylaminothiosemicarbazone et salicylthiosemicarbazone. On poursuit l'influence des groupes attirant ou repoussant les électrons o-NO_2, p-$N(CH_3)_2$ et o-OH sur la composition, la couleur,la solubilité, la stabilité thermique et la structure des complexes synthétisés. Des données chimiques et spectrales en UV et IR qu'on obtient, on discute la structure la plus probable de ces combinaisons.

Dans un travail antérieur[1] nous avons montré notre intention d'entreprendre une étude systématique sur les combinaisons complexes des thiosemicarbazones, en fonction de la nature et de la configuration électronique du générateur de complexe, de la nature et de la position des substituants attirant ou repoussant les électrons existants dans les molécules des thiosemicarbazones utilisées comme ligands en présence du même générateur de complexe.

Nous avons étudié dans une première étape l'influence des groupements o-NO_2, p-NO_2, p-$N(CH_3)_2$, o-(OH) sur la composition, la couleur, la solubilité, la stabilité thermique et la structure des composés synthétisés. A cette fin, en utilisant comme ligands *ortho*- et *para*-nitrothiosemicarbazone (o-NTSC) et (p-NTSC), *para*-diméthylaminothiosemicarbazone (p-DMATSC) et la salicylthiosemicarbazone (sal-TSC) et comme générateur de complexe Hg(II) nous avons synthétisé les combinaisons complexes suivantes :

$$[Hg(p\text{-DMATSC})]Cl_2$$
$$[Hg(p\text{-NTSC})]\ Cl_2$$
$$[Hg\ (o\text{-NTSC})]\ Cl_2$$
$$[Hg_2(\text{sal-TSC})]\ Cl_3.$$

---

[1] I. Grecu et M. Neamțu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1011 (1966).

Leur préparation a été faite par l'action des quantités stœchiométriques des ligands respectifs, dissous dans de l'alcool éthylique, sur le chlorure de mercure (II) en solution aqueuse.

Les composés obtenus sont des substances microcristallines colorées du jaune claire à l'orange. Ils sont difficilement solubles dans l'eau et l'alcool éthylique, à froid, solubles dans l'alcool éthylique, à chaud, dans l'acétone et pyridine.

Au milieu de formation et dans l'air, à la température ordinaire ils sont stables. Au chauffage, ils se décomposent à des températures variables, comme il résulte de l'étude thermogravimétrique de celles-ci.

L'ÉTUDE THERMOGRAVIMÉTRIQUE

Les déterminations thermogravimétriques ont été faites dans un intervalle de température compris entre la température ordinaire et 650° ; la vitesse de chauffage a été de 6°/mn.

Les thermogrammes respectifs (fig. 3—6) montrent que les complexes décrits ont une stabilité thermique supérieure aux ligands correspondants.

Dans la série :

$$[Hg(p\text{-DMATSC})]\,Cl_2 - [Hg(o\text{-NTSC})]\,Cl_2 - [Hg(p\text{-NTSC})]\,Cl_2 \simeq \simeq [Hg_2(\text{sal-TSC})]\,Cl_3$$

on observe une diminution de la stabilité, de gauche à droite.

Il semble qu'à ce comportement contribue aussi l'effet inductif (+I) du groupement $-N(CH_3)_2$ et (—I) du groupement $-NO_2$ qui, augmente ou diminue la densité électronique autour des atomes de soufre et d'azote, ce qui fait que la basicité du thiosemicarbazone augmente, influençant probablement, dans le même sens, aussi l'interaction ion Hg^{2+}—ligand.

L'ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

Les spectres d'absorption des complexes synthétisés, par rapport à ceux des ligands ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre modèle Beckmann D.B. avec enregistrement automatique, dans la région 200—400 mμ, en utilisant, comme solvant l'alcool éthylique absolu ; la concentration des solutions a été d'environ 10^{-4}.

Les maxima d'absorptions des complexes et des ligands sont donnés sur les figures 1—2. En étudiant les figures on observe :

tous les ligands présentent deux maxima d'absorption entre 245—280 mμ et 313—372 mμ, qui apparaissent aussi aux complexes.

Les maxima enregistrés de 245—280 mμ, par rapport à ceux de 313 à 372 mμ et les ligands, ne subissent pas des transformations marquantes ; elles peuvent être attribuées d'après les données de la littérature [2,3] à l'absorption benzénoïdique.

---

[2] A. E. Gillam et E.S. Stern, «An introduction to electronic absorbtion spectroscopy in organic chemistry », ed. Arnold, Londres, 1954.

[3] I.C.D. Brand et A.I. Scott, «Elucidation of Structure by Physical and Chemical Methods », Interscience Publ., New York, IIe chap., 1963.

Les coefficients molaires d'extinction des complexes sont plus petits que ceux des ligands, à l'exception du chlorure de paradiméthyl-aminothiosemicarbazone de Hg(II). Ce dernier, plus coloré que le ligand et le reste des complexes, présente un effet batochrome et un agrandissement du coefficient molaire d'extinction. Ce phénomène pourrait être expliqué par l'agrandissement de la densité électronique de l'azote tertiaire et $-C=S$, respectivement par une stabilisation de l'élargissement de la conjugaison par chélation. Aux complexes avec des substituants avec effet inductif ($-I$) en position *para*, on observe un effet hypsochrome et une diminution accentuée des coefficients molaires d'extinction.

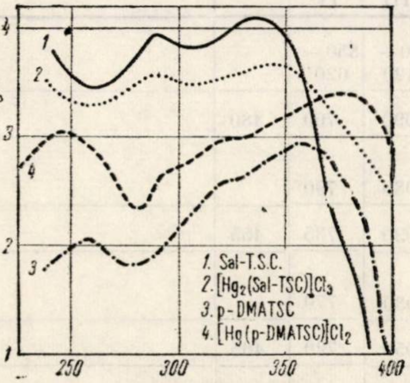


Fig. 1. — Spectre UV.

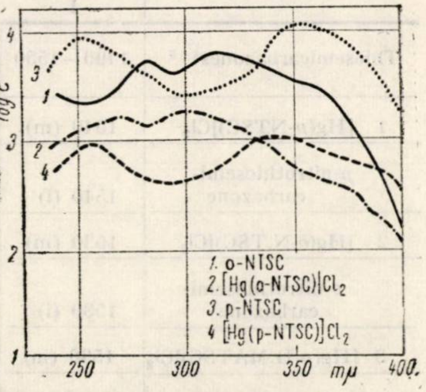


Fig. 2. — Spectre UV.

On a effectué aussi les spectres en IR des complexes synthétisés, à l'aide d'un spectrophotomètre UR–10 Zeiss Iéna, à double faisceau.

Les substances ont été étudiées à l'état solide sous la forme des pastilles dans KBr dans l'intervalle de 400–3600 cm^{-1}.

Plusieurs auteurs comme Sadler,[4] Rao,[5] Suzuki[6] montrent que les thiosemicarbazones présentent des bandes caractéristiques dans les régions indiquées au tableau 1, générées par l'interaction des vibrations de valence $C-N$, $-C=S$, et de la vibration de déformation $-NH_2$, appelées vibrations couplées.

Les fréquences caractéristiques que nous avons étudiées sont mentionnées au tableau 1, en utilisant comme point de comparaison les spectres des ligands et des thiosemicarbazones indiqués dans la littérature.[4-6]

En comparant les spectres et les chiffres consignés au tableau 1, on n'aperçoit pas un déplacement de la bande correspondant aux vibrations couplées mixtes «$-\overset{|}{N}-\overset{|}{C}=S$» (I), excepté le complexe n° 3 avec des substituants à effet inductif ($+I$), où la bande est déplacée d'environ 40 cm^{-1} vers des numéros d'onde plus petits. On observe une diminution de l'intensité des bandes par coordination.

---

[4] P.W. Sadler, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 951.
[5] C.N.R. Rao et R. Venkataraghavan, *Spectrochim. Acta*, **18**, 541 (1962).
[6] S. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **35**, 1456, (1962).

Tableau 1

Les fréquences des complexes décrits

Composés	Vibrations couplées (mixtes) «$-\overset{\vert}{N}-\overset{\vert}{C}=S$»$cm^{-1}$				Hg ← N	Observations
	I	II	III	IV		
Thiosemicarbazones[4−6]	1490−1550	1 330	950− 1 120	850− 620		
1 $[Hg(p\text{-}NTSC)]Cl_2$	1540 (m)	1 350	1 090	760	480	
p-nitrothiosemicarbazone	1540 (i)	1 380	1 080	790		
2 $[Hg(o\text{-}N.TSC)]Cl_2$	1530 (m)	1 340	1 030	735	455	
o-nitrothiosemicarbazone	1530 (i)	1 370	1 030	770		
3 $[Hg(p\text{-}D.MATSC)]Cl_2$	1530 (m)	1 320	1 050	720	465	
p-diméthilaminothiosemicarbazone	1570 (i)	1 375	1 110 1 070	770		
4 $[Hg_2(Sal\text{-}TSC)]Cl_2$	1540 (m)	1 390	960	720	430 515	La bande 3550 (i) (ν-OH) disparaît
Salicylthiosemicarbazone	1550 (i)	1 380	1 000	755		

Pour les bandes de vibration couplées «$-\overset{\vert}{N}-\overset{\vert}{C}=S$» (II) et (IV) on observe quant aux complexes décrits par rapport aux ligands, un déplacement plus marqué vers des numéros d'onde plus petits ; ces déplacements sont dus, probablement à une contribution plus grande des groupes $-C=S$ et de l'azote tertiaire coïntéressés dans les liaisons coordinatives avec le générateur de complexe.

Pour les bandes de vibration couplées «$-\overset{\vert}{N}-\overset{\vert}{C}=S$» (III) on observe un déplacement d'environ 20 cm^{-1}, dans le même sens, seulement dans le cas du complexe (3) avec des substituants à effet inductif (+I) dans la position *para*.

Dans le spectre IR du complexe n° 3 la bande, qui se trouve à 1110 cm^{-1} au ligand, n'existe pas ; ce fait suppose une contribution plus diminuée de la structure polaire $=\overset{(+)}{N}=C-\overset{(-)}{S}$ par chélation ; et d'après les données de la littérature doit apparaître à 1117 cm^{-1}.[7,8]

Dans le spectre des complexes on observe aussi l'apparition de quelques bandes de plus, qui peuvent être attribuées probablement à la liaison Hg ← N et qui se trouvent, d'après les données de la littérature,[9] entre 500−550 cm^{-1}. Pour le complexe (4) on observe l'apparition

---

[7] D. T. Elmore, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3489.

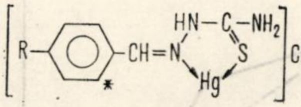
[8] L. J. Bellamy, « The Infra-red Spectra of Complex Molecules », Ed. Methuen et Co., Londres, 1960, p. 357.

[9] E. P. Bertin, I. Nakagawa et S. Mizushima, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 525 (1958).

d'une bande à 430 cm^{-1} à cause probablement de la liaison Hg — Cl qui, d'après les données de la littérature[10] apparaît à 417 cm^{-1}.

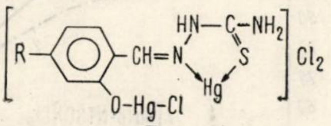
On observe aussi pour le complexe (4) la disparition de la bande de 3550 cm^{-1}, qui apparaît au ligand.[11]

En tenant compte de ces indications et des résultats analytiques concernant le rapport des composants, ainsi que de nos travaux antérieurs,[1] nous supposons que les chlorures thiosemicarbazon-mercure (II) synthétisés et décrits dans le présent travail, pourraient être formulés comme il suit :



I

$R = p\text{-}NO_2$; * $o\text{-}NO_2$; $p\text{-}N(CH_3)_2$



II

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. $[Hg(p\text{-}NTSC)]Cl_2$

Préparation. On dissout environ 1,1 g de chlorure de mercure(II) (≈m/25), à chaud, dans une quantité minimale d'eau distillée. On dissout séparément 0,90 g *para*-nitrothiosemicarbazone (*p*-NTSC) dans 25 ml d'alcool éthylique. On verse la solution de chlorure de mercure (II) dans la solution alcoolique de *para*-nitrothiosemicarbazone, en agitant incessamment. De cette solution (pH ≃ 5), on sépare immédiatement un précipité que l'on filtre par un entonnoir de Büchner; on le lave quelques fois avec de l'eau distillée chaude puis avec quelques ml d'alcool dilué 1:10, puis avec de l'éther.

Analyse : $[Hg(p\text{-}NTSC)]Cl_2$

Calculé: Hg 40,57 ; S 6,47 ; N 11,33 ; Cl 13,34

Trouvé: Hg 41,22 ; S 5,76 ; N 11,10 ; Cl 13,56

Propriétés. C'est une poudre jaune, microcristalline, stable dans l'air, très difficilement soluble dans l'eau, à froid et à chaud, en chloroforme et en dioxanne, soluble à chaud dans: alcool éthylique, acétone et pyridine.

Le complexe est stable au chauffage jusqu'environ à 170° (fig. 3) ; il suit une décomposition plus accentuée avec la participation du composant organique jusqu'à 310°. Entre 310°—

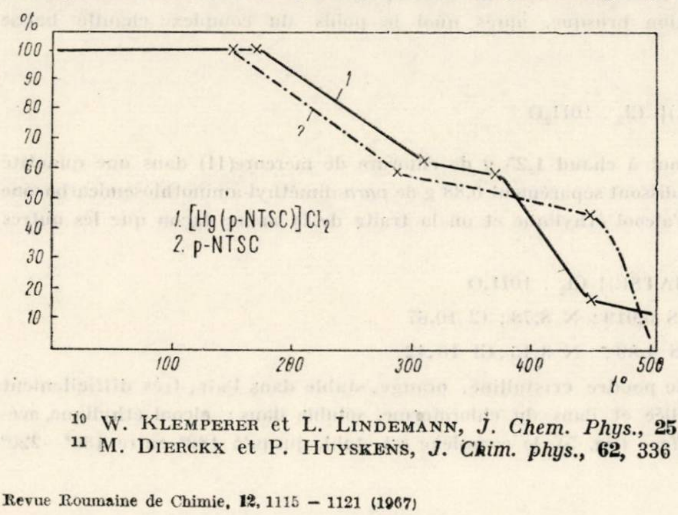


Fig. 3. — Thermogramme.

---

[10] W. Klemperer et L. Lindemann, *J. Chem. Phys.*, **25**, 397 (1956).
[11] M. Dierckx et P. Huyskens, *J. Chim. phys.*, **62**, 336 (1965).

370° la décomposition est de nouveau lente et vers 370°—450° de nouveau brusque. A une température supérieure à 450° a lieu une décomposition lente.

II. $[Hg(o\text{-}NTSC)]Cl_2$

Préparation. On dissout environ 1,1 g de chlorure de mercur (II) à chaud, dans une quantité minimale d'eau distillée ; on dissout séparément 0,9 g d'*ortho*-nitrothiosemicarbazone (*o*-NTSC) dans 25 ml d'alcool éthylique et on le traite de la même façon que le premier complexe (pH $\simeq$ 5).

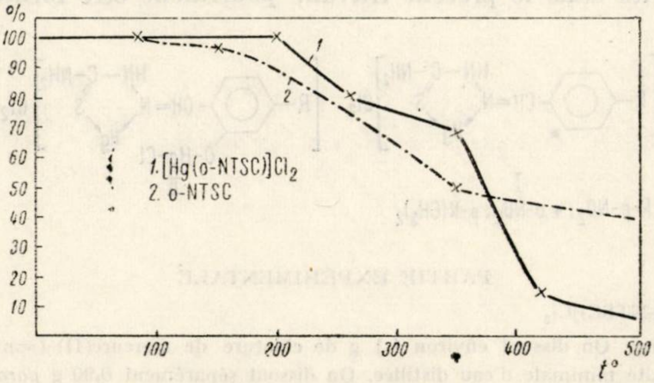


Fig. 4. — Thermogramme.

Analyse : $[Hg(o\text{-}NTSC)]Cl_2$

Calculé : Hg 40,57 ; S 6,47 ; N 11,33 ; Cl 13,34

Trouvé : Hg 41,30 ; S 5,84 ; N 10,90 ; Cl 13,67

Propriétés. C'est une poudre microcristalline, jaune claire, stable dans l'air, difficilement soluble à froid et à chaud dans de l'eau, du chloroforme, du dioxanne, soluble dans de l'alcool éthylique et méthylique.

Le complexe est assez stable au chauffage jusqu'à 200° (fig. 4), entre 200°—260° il suit une décomposition brusque, entre 260°—350° une décomposition moins accentuée. Entre 350°—420° a lieu une décomposition brusque, après quoi le poids du complexe chauffé baisse lentement.

III. $Hg[(p\text{-}DMATSC)]\ Cl_2 \cdot 10H_2O$

Préparation. On dissout à chaud 1,25 g de chlorure de mercure(II) dans une quantité minimale d'eau distillée ; on dissout séparément 0,88 g de *para*-diméthyl-aminothiosemicarbazone (*p*-DMATSC) dans 20 ml d'alcool éthylique et on la traite de la même façon que les autres complexes (pH $\simeq$ 5,5—6,5).

Analyse : $[Hg(p\text{-}DMATSC)]\ Cl_2 \cdot 10H_2O$

Calculé : Hg 31,46 ; S 5,019 ; N 8,78 ; Cl 10,67

Trouvé : Hg 32,01 ; S 4,89 ; N 8,15 ; Cl 10,42

Propriétés. C'est une poudre cristalline, orange, stable dans l'air, très difficilement soluble dans de l'eau distillée et dans du chloroforme, soluble dans : alcool éthylique, acétone et pyridine. Au chauffage (fig. 5), le complexe est stable jusqu'à 180°, entre 180°—220°

il perd 10% du poids (correspondant à 3 molécules d'eau), après quoi le poids ne change plus jusqu'à 260°. A une température supérieure à 260° la décomposition qui suit est plus accentuée.

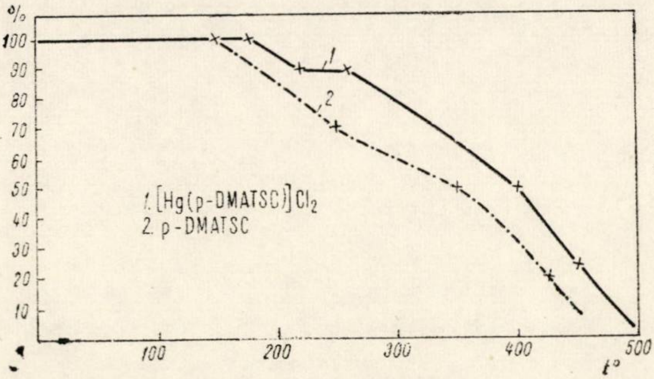


Fig. 5. — Thermogramme.

IV. $[Hg_2(sal\text{-}TSC)]Cl_3$

Préparation. On dissout 1,4 g chlorure de mercure(II) à chaud, dans une quantité minimale d'eau distillée ; on dissout séparément de la salicylthiosemicarbazone (sal-TSC) dans 25 ml d'alcool éthylique. Les solutions obtenues sont traitées de la même manière (pH ≈ 5).

Analyse : $[Hg_2\ (sal\text{-}TSC)]\ Cl_3$

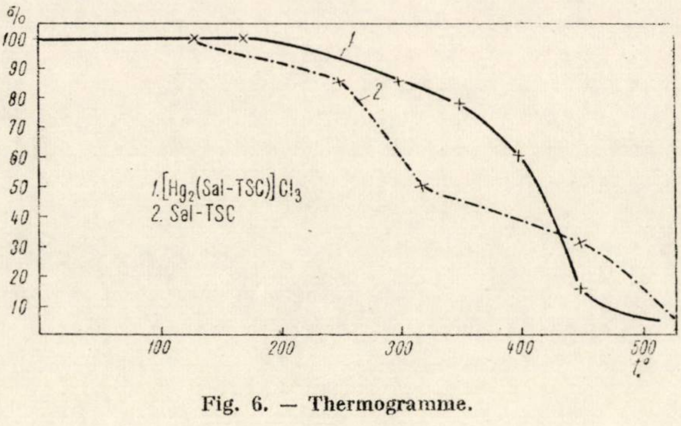


Fig. 6. — Thermogramme.

Calculé : Hg 60,22 ; S 4,80 ; N 6,30 ; Cl 15,98

Trouvé : Hg 60,29 ; S 5,20 ; N 6,46 ; Cl 15,69

Propriétés. C'est une poudre microcristalline, jaune claire, stable dans l'air, très difficilement soluble à froid et à chaud, dans l'eau et dans le chloroforme, soluble à chaud dans : alcool, acétone, pyridine, dioxanne.

Le complexe est stable au chauffage jusqu'environ à 170° (fig. 6). A une température supérieure à 170° suit une décomposition lente.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1115 – 1121 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1123–1126 (1967)

L'UTILISATION DE LA SPECTROMÉTRIE *GAMMA* POUR LA DÉTERMINATION DE L'OR DES MINERAIS AURIFÈRES INDIGÈNES PAR RADIO-ACTIVATION PAR NEUTRONS THERMIQUES

N. PASCU

Institut de Chimie de l'Académie, Cluj, str. Donath 59–65

Reçu le 21 octobre 1966

On a déterminé l'or des minerais aurifères indigènes après l'activation par neutrons, par spectrométrie *gamma* de scintillation en utilisant la méthode comparative et l'extraction sélective et quantitative de l'or avec de l'alcool isoamylique, dans un milieu d'acide chlorhydrique 0,1 M.

La spectrométrie *gamma* joue un rôle très important dans l'analyse par radio-activation, étant actuellement la méthode la plus précise de détection pour le plus grand nombre d'éléments chimiques.[1–10]

L'avantage de cette méthode d'analyse consiste dans sa rapidité, sa simplicité et sa spécificité.

L'analyse de grande sensibilité, basée sur l'activation par neutrons, s'effectue en vue de déterminer les traces d'or des matériaux semi-conducteurs,[1–12] des matériaux à grande pureté,[13–15] météorites,[16–17] minerais,[18–20] eau de mer,[21] matières biologiques,[22–23] etc.

---

[1] H.P. Yule, *Analyt. Chem.*, **37**, 129 (1965).

[2] V.P. Guinn et C.D. Wagner, *Analyt. Chem.*, **32**, 317 (1960).

[3] E.N. Jenkins et A.A. Smales, *Quart. Rev.*, **10**, 83 (1956).

[4] W.W. Meinke, *Analyt. Chem.*, **31**, 793 (1959).

[5] O.U. Anders, *Nucleonics*, **18**, 178 (1960).

[6] R.C. Koch, «Activation Analysis Handbook», Academic Press, New York, 1960, p. 176.

[7] J.D. Buchanan, *Atompraxis*, **8**, 272 (1962).

[8] V.P. Guinn, *Nucleonics*, **22**, 70 (1964).

[9] G.W. Leddicotte et S.A. Reynolds, *Nucleonics*, **8**, 62 (1951).

[10] U. Schindewolf, *Angew. Chem.*, **70**, 181 (1958).

[11] D.A. Beardsley, G.B. Briscoe, J. Ruzicka et M. Williams, *Talanta*, **12**, 829 (1965).

[12] B.A. Thompson, B.M. Strausse et M.B. Le Bœuf, *Analyt. Chem*, **30**, 1023 (1958).

[13] S. Hirano, A. Mizuike et S. Takagi, *Japan Analyst.*, **10**, 951 (1961).

[14] D.F.C. Morris et R.A. Killick, *Talanta*, **8**, 793 (1961).

[15] T. Nakai, Y. Komemoto et M.T. Wey, *Nippon Kagaku Zasshi*, **83**, 1194 (1962).

[16] E. Goldberg, A. Uchiyama et H. Brown, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 1 (1951).

[17] E.A. Vincent et J.H. Crocket, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **18**, 130 (1960).

[18] E.M. Lobanov, I.M. Miranskii, M.M. Romanov et A.A. Khaidarov, « Radiats-effekty v kondensirovannykh sredakh », 1964, p. 101.

[19] E. M. Lobanov, I.A. Miranskii, V.F. Pazychenykh, D.G. Saifutdinova et A.A. Khaidarov, « Radiats-effekty v kondensirovannykh sredakh », 1964, p. 95.

[20] P. Gauthier, *Ind. chim. belge*, **20**, 281 (1955).

[21] R.W. Hummel, *Analyst*, **82**, 483 (1957).

[22] D. Gibbons, *Internat. J. Appl. Radiation Isotopes*, **4**, 45 (1958).

[23] M. Rakovic, *Atompraxis*, **9**, 177 (1963).

Dans le présent ouvrage on donne une méthode simple pour déterminer la teneur en or des minerais aurifères indigènes, par activation neutronique, séparation radiochimique sélective de l'or par extraction avec de l'alcool isoamylique,[24] suivie de la détermination quantitative de l'or^{198} par spectrométrie *gamma* de scintillation. Comme source de neutrons on a utilisé le réacteur nucléaire de l'Institut de Physique Atomique de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie. On a employé la méthode de travail comparative.[25-26]

L'or est un élément monoisotopique et par son bombardement avec des neutrons thermiques a lieu la réaction nucléaire suivante[6] :

$$197_{\mathrm{Au}\,(n,\,\gamma)}\,198_{\mathrm{Au}}$$

$$(t_{1/2} = 2{,}69 \text{ jours} ; = 96 \text{ bar} ; = 9{,}96 \text{ MeV} ; \quad = 0{,}411 \text{ MeV}).$$

Dans le cas d'irradiations prolongées on peut prendre en considération la réaction nucléaire suivante :

$$198_{\mathrm{Au}\,(n,\,\gamma)}\,199_{\mathrm{Au}}$$

$$(t_{1/2}=3{,}1 \text{ jours} ;=26{,}00 \text{ bar} ;=0{,}30,\ 0{,}25,\ 0{,}46 \text{ MeV} ;=0{,}16,\ 0{,}21,\ 0{,}05 \text{ MeV}).$$

Il est théoriquement possible de déterminer moins de 10^{-11} g d'or par l'irradiation de l'échantillon dans un flux de neutrons de 10^{12} n cm^{-2} sec^{-1}, à l'activité de saturation, suivie de la séparation radiochimique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Irradiation

Les échantillons de minerais (2 g) ont été inclus dans des fioles de quartz au centre desquelles on a fixé le petit tube de quartz avec l'échantillon étalon (0,03 g). Ainsi les deux échantillons, le minerai et l'étalon, ont été irradiés dans des conditions identiques dans un flux de neutrons d'environ $2{,}10^{3}n$ cm^{-1} sec^{-1}, pendant 30 mn.

La séparation radiochimique

Les échantillons de minerais et les étalons ont été traités avec de l'eau régale dans un bain d'eau, après quoi ils ont été repris deux fois avec de l'acide chlorhydrique concentré par évaporation à sec. Après la séparation de la silice dans le cas du minerai, le résidu du filtrage est repris avec 10 ml d'acide chlorhydrique 0,1 M.

Les étalons dans un milieu d'acide chlorhydrique 0,1 M sont mis quantitativement dans un balon jaugé d'où l'on prépare par dilution graduelle les étalons de mesure. Des volumes d'environ 10 ml de l'échantillon à examiner et de l'étalon sont soumis à trois extractions avec 8 ml d'alcool isoamylique.

---

[24] O.E. Zoiaghinţev et O.I.Z. Nartisov, *Zhur. priklad. Khim.*, **33**, 55 (1960).

[25] C. E. Crauthamel, « Applied Gamma-Ray Spectrometry », Pergamon Press, New York, 1960, p. 110.

[26] S. May, *Bull. Soc. chim. France*, **1961**, 1089.

Des volumes égaux d'extrait de l'échantillon de minerai et de l'étalon sont mesurés dans les mêmes conditions géométriques à l'aide du spectromètre automatique *gamma* de scintillation.

L'appareillage

L'enregistrement du spectre *gamma* de l'or 198 a été effectué avec le spectromètre de scintillation à enregistrement automatique modèle SPI-3 (SAIP).

On a employé une sonde de scintillation à cristal de NaI (T1), munie d'une fenêtre d'alluminium de 0,02 mm épaisseur (les dimensions du cristal : 25 × 25 mm) et avec le photomultiplicateur 53 AVP à une tension de travail de 800–1 200 V.

L'analyse du spectre a été effectuée en mesurant la distribution des pulsations électriques enregistrées par le multiplicateur, d'après leur intensité. Ceci a été réalisé avec un sélecteur monocanal à large gamme de tension d'exploitation entre 1–100 V.

L'enregistrement automatique des spectres a été réalisé avez un enregistreur potentiométrique du type I–N 101–MECI, sur une bande de 25 cm de longueur.

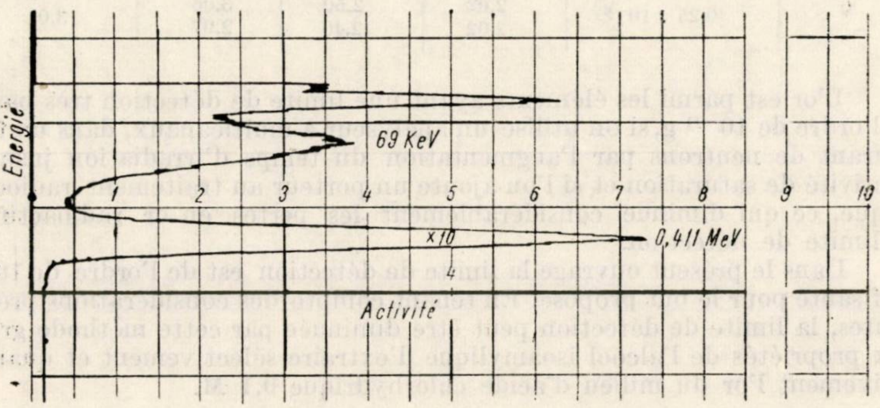


Fig. 1. — Spectrogramme *gamma* de ^{198}Au. Temps d'exploration : 20 mn.

RÉSULTATS

La teneur en or du minerai a été calculée en comparant les activités induites dans l'échantillon et dans l'étalon, traduite par le maximum de la vitesse d'enregistrement atteinte au sommet du photopic [6,25,26] d'après la formule suivante :

$$J = J_e \frac{a}{a_e}$$

J = la masse de l'élément à déterminer ;
J_e = la masse de l'élément étalon ;
a = l'activité de l'échantillon à étudier ;
a_e = l'activité de l'étalon.

Dans le tableau 1 on présente les résultats obtenus en déterminant l'or des minerais indigènes par activation par neutrons en utilisant la spectrométrie *gamma*.

Tableau 1

La teneur en or des minerais indigènes

Echantillon de minerai	Or de l'échantillon étalon g	Maximum du photopic p/s		Or trouvé p.p.m	Or moyenne p.p. m
		étalon	échantillon		
I	4,05 . 10^{-5}	7,5	8,00	43,20	43,60
		7,5	8,15	44,00	
II	2,88 . 10^{-5}	5,70	6,70	33,84	33,61
		5,70	6,61	33,38	
III	2,05 . 10^{-5}	4,05	4,92	24,93	24,86
		4,05	4,90	24,79	
IV	1,08 . 10^{-5}	2,14	3,00	15,14	14,95
		2,14	2,93	14,76	
V	0,25 . 10^{-6}	2,02	2,50	3,06	3,01
		2,02	2,40	2,97	

L'or est parmi les éléments ayant une limite de détection très basse, de l'ordre de 10^{-11} g, si on utilise un analyseur à multicanaux, dans un fort courant de neutrons par l'augmentation du temps d'irradiation jusqu'à l'activité de saturation et si l'on ajoute un porteur au traitement radiochimique, ce qui diminue considérablement les pertes en or radioactif et la limite de détection.

Dans le présent ouvrage la limite de détection est de l'ordre de 10^{-6}, suffisante pour le but proposé. En tenant compte des considérations précédentes, la limite de détection peut être diminuée par cette méthode grâce aux propriétés de l'alcool isoamylique d'extraire sélectivement et quantitativement l'or du milieu d'acide chlorhydrique 0,1 M.

CONCLUSIONS

On a élaboré une méthode simple et commode pour déterminer l'or des minerais aurifères indigènes, par activation par neutrons, traitement et séparation radiochimique, sélective et quantitative, à l'aide de l'alcool isoamylique, suivie par l'exploration du spectre énergétique par spectrométrie *gamma*.

Le calcul de la teneur en or du minerai a été effectué par spectrogramme *gamma* de ^{198}Au, correspondant à la radiation *gamma* du spectre d'énergie 0,411 MEV. La limite de détection atteinte est de l'ordre de 10^{-6}g.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 1127 – 1131 (1967)

CATALYTIC ACTIVITY OF PYROLYZED UREA – FORMALDEHYDE POLYMERS AND OF SOME MELAMINE AND BENZOGUANAMINE CONDENSATION POLYMERS WITH SUBSTANCES CONTAINING CO GROUPS

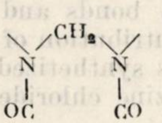
I. GAVĂT, CORNELIA COSTEA and AL. DRĂGĂNESCU

Institute of Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest, str. Dumbrava Roşie nr. 23

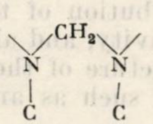
Received October 3, 1966

Pyrolyzed urea – formaldehyde polymers and polymers resulting from condensation of melamine or benzoguanamine with terephthalaldehyde or 2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazine possess conjugated double bonds and nitrogen heteroatom, ensuring catalytic properties. These features are verified through the decomposition reaction of formic acid.

These recent years a series of polymers containing conjugated double bonds and heteroatoms, exhibiting semiconductor and catalytic properties have been synthetized.[1–8] In a previous paper[9] we have shown that urea – formaldehyde polymers modify their structure fundamentally when heated up to 300°, and some cycles of type I and II are formed in the chain :



I



II

---

[1] A.V. Topchev, M.A. Geiderikh, B.E. Davydov, V.A. Kargin, B.A. Krentsel ,L.M. Kustanovici and L.S. Polak, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **128**, 312 (1959).

[2] A.A. Berlin, L.A. Blumenfeld and N.N. Semenov, *Isvest. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **1959**, 1689.

[3] E.S. Dokukina, S.Z. Roginski, M.M. Saharov, A.V. Topchev, M.A. Geiderikh, B.E. Davydov, and B.A. Krentsel, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **137**, 893 (1961).

[4] N.P. Keyer and G.K. Borisov, *Kinetika i Kataliz*, **2**, 509 (1961).

[5] J. Gallard, Ph. Traynard, *Compt. rend.*, **154**, 3529 (1962).

[6] J. Gallard, T. Laederich, R. Salle, and Ph. Traynard, *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 2204.

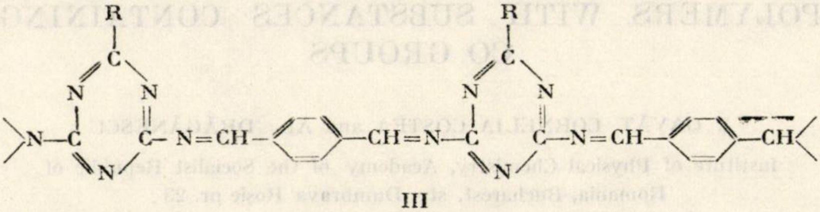
[7] S.Z. Roginsky, A.A. Berlin, L.N. Kuteva, R.M. Aseeva, L.G. Cherkasina, A.I. Serlé and N.G. Matveeva, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **148**, 118 (1963).

[8] F. Dawans, J. Gallard, Ph. Teyssié and Ph. Traynard, *J. Polymer. Sci.*, **C-4**, 1385 (1964).

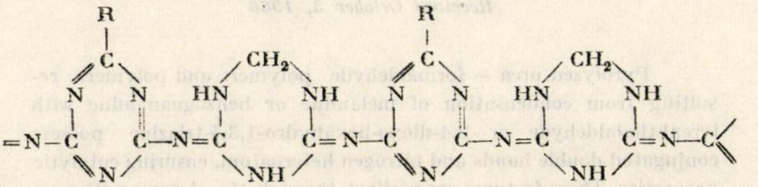
[9] I. Gavăt, Olga Pascu-Butufei, C. Stoicescu and V. Ursu, *Rev. Roumaine Chim.*, (in print).

Both types of cycles I and II contain heteroatoms with unshared electrons, while cycle II contains also conjugated double bonds.

To obtain such structures, we have condensed melamine and benzoguanamine with terephthalaldehyde respectively with 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine obtaining polymers of type III and IV.



III



IV

$R{=}NH_2$ or C_6H_5

Type III polymers have a total conjugation and nitrogen heteroatoms, while those of type IV have a lesser conjugation but a larger nitrogen content.

By determining the catalytic activity of these polymers one may find out the contribution of the double bonds and of the heteroatom to the catalytic activity, and also the contribution of zinc or phosphorus existing in the structure of the polymers synthetized in the presence of dehydration agents such as anhydrous zinc chloride or polyphosphoric acid.[10]

The catalytic activity has been checked up especially for the decomposition reaction of the 98–100 per cent concentration formic acid, determining also the ratio between the two (a) and (b) reaction, at temperatures of 250° and 300° and flow rate of 0.2 ; 1 ; 2.5 ml/15 minutes.

$$HCOOH \begin{array}{l} \nearrow CO_2 + H_2 \quad (a) \\ \searrow CO + H_2O (b) \end{array}$$

Table 1 shows that the urea–formaldehyde polymers pyrolyzed at 300° decompose the HCOOH preferentially towards (b), the ratio H_2/CO being smaller than unit as in the case of the polymers studied by Gallard and coworkers.[6] At 250° the HCOOH quantity decomposed is smaller than at 300°. The conversion is approximately the same for polymers obtained from mono-, as from di-methylolurea and is practically not influenced by the condensation agent employed.

---

[10] I. Gavăt, Al. Drăgănescu and C. Stoicescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 131 (1967).

Table 1

Catalytic activity experiments with urea – formaldehyde polymers pyrolyzed at 300°

Polymer of	Catalysis experiment temperature in °C	Conversion in % ml/15 min HCOOH 98–100 %			The directing of the decomposition reaction of HCOOH		$\frac{H_2}{CO}$ ratio
		0.2	1	2.5	CO_2+H_2	H_2O+CO	
Monomethylolurea with CH_3COOH as condensation agent	250	25.0	10.8	5.7	8.1	91.9	0.09
	300	50.0	25.0	16.0	27.9	72.1	0.39
Monomethylolurea with NH_4Cl as condensation agent	250	33.3	11.3	7.0	8.2	91.7	0.09
	300	45.8	28.3	14.3	30.8	69.4	0.44
Dimethylolurea with CH_3COOH as condensation agent	250	29.2	9.2	4.3	9.7	90.2	0.11
	300	58.3	20.0	9.7	24.2	75.8	0.32
Dimethylolurea with NH_4Cl as condensation agent	250	25.0	10.0	5.7	7.0	93.0	0.07
	300	45.8	24.2	15.3	23.1	76.8	0.30

The polymers sample taken for analysis: 0,32 g, with 0,83 g glass-wool.

Table 2 shows that the melamine or benzoguanamine polymers with 2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazine, or with terephthalaldehyde decompose the HCOOH too by reaction (b) and that the catalytic activity is more marked at 300°. The polymers having zinc in their structure lead the decomposition reaction as much to (a) as to (b) and show this activity at 250° and at 300°. Polymers containing phosphorus decompose the HCOOH through reaction (a) at 250° and through reaction (b) at 300°, the catalytic activity being slightly less than for those containing zinc.

All studied polymers have a specific surface smaller than 1 m^2/g, and those of type III and IV do not change their catalytic activity by heating in an argon flow (free of O_2) at 300° for 6 to 7 hours.

The catalytic activity is approximately the same even if the quantity of polymer studied is increased from 0.3 to 1 gram. Polymers based on melamine or benzoguanamine suffer important losses[10] by heating at 300°, so that the actual weight of the polymer sample at 300° is in fact smaller than 0.3 g respectively 1 g. Tables 1 and 2 show that the polymers containing zinc or phosphorus are more active than those not containing these elements, but it must nevertheless be mentioned that the polymers containing Zn and P have more conjugated double bonds in their molecule.

The results obtained show that the nature of the inorganic element present in the polymer influences the control of the formic acid decomposition.

The nitrogen heteroatom existing in a high proportion in the structure of the polymers does not seem to exert a significant influence.

All polymers studied are completely crystallized, before and after the pyrolysis and this fact might help to direct the decomposition reaction of the HCOOH. This has already been observed by Hanke[11] for the decomposition of HCOOH on metal phthalocyanine.

Table 2

Catalytic activity experiments with melamine or benzoguanamine polymers

Polymer of	Catalysis experiment temperatures in °C	Conversion in % ml/15 min. HCOOH 98–100%			The directing of the decomposition reaction of HCOOH		$\frac{H_2}{CO}$ ratio
		0.2	1	2.5	$CO_2 + H_2$	$H_2O + CO$	
Melamine + teraphthalaldehyde	250		12.5				
	300		24.16				
Melamine + diketone a)	250 b)	—	—	—	—	—	—
	300	58.3	14.16	6.53	8.10	91.89	0.08
Melamine + terephthalaldehyde + $ZnCl_2$	250	45.83	35.83	21	5.27	94.72	0.05
	300	58.33	55.83	40.66	5.31	94.68	0.05
Melamine + diketone a) + $ZnCl_2$	250	95.83	45	26.8	43.38	56.61	0.76
	300	97.2	68.66	68.33	69.42	30.57	2.27
Melamine + terephthalaldehyde + polyphosphoric acid	250	45.83	27.83	14	68.18	31.81	2.14
	300	79.16	65.83	43	3.66	96.34	0.03
Melamine + diketone a) + + polyphosphoric acid	250	41.66	25	16.6	64.30	35.69	1.80
	300	79.16	45.83	45.66	4.77	95.12	0.05
Benzoguanamine + terephthalaldehyde	250 b)	—	—	—	—	—	—
	300	29.1	24.16	11.13	28.46	71.53	0.39
Benzoguanamine + diketone a)	250 b)	—	—	—	—	—	—
	300	—	—	—	—	—	—
Benzoguanamine + terephthalaldehyde + $ZnCl_2$	250	71.66	29.16	12.13	25.78	74.21	0.34
	300	83.33	80	48.13	75.79	24.20	3.13
Benzoguanamine + diketone a) + + $ZnCl_2$	250	68.33	40.83	18.6	58.46	41.53	1.14
	300	91.66	87.83	38.13	90.02	9.93	9.06
Benzoguanamine + terephthalaldehyde + polyphosphoric acid	250 b)	—	—	—	—	—	—
	300	80	35	17.8	8.25	91.74	0.08
Benzoguanamine + diketone a) + + polyphosphoric acid	250	41.66	18.33	11.2	62.43	37.56	1.66
	300	41.66	32.5	20.66	1.98	98.01	0.02

a) hexahydrodiketo – triazine b) has no catalytic activity

---

[11] W. Hanke, *Z. anorg. allg. Chem.*, **343**, 121 (1966).

EXPERIMENTAL

All polymers used in this study have been purified by methods shown in our previous papers.[9, 10]

Catalytic activity has been studied in a glass apparatus similar to that used by Gallard and coworkers.[6] The amount of 0.3 to 1 g of polymers in alternating sheets with a constant quantity (0.83 g) of glass-wool has been inserted into the catalysis reactor. We have formerly established that the glass-wool has no significant influence on the decomposition reaction of the HCOOH, at 250° as well as at 300°.

For each experiment the conversion of the formic acid has been determined. The flow rate of the formic acid over the catalyst has been of 0.2; 1; 2.5 ml/15 min.

For a quicker analysis only the CO_2 has been gravimetrically determined by absorption in a 20% KOH solution in 3 to 4 flasks provided at the inlet and outlet with tubes containing P_2O_5, in order to stop any increase or loss in the H_2O. The gas volume has been determined after absorption in KOH of the CO_2 and the progress of the decomposition reaction of the HCOOH through reactions (a) and (b) has been established by a simple calculation, thus :

$$\text{vol } CO_2 = \text{vol } H_2 \qquad\qquad \text{vol } CO = \text{vol } H_2O$$

the water vapours being condensed by cooling, and the CO_2 absorbed in KOH, it follows that the trapped gases are CO and H_2. The volume of H_2 has been calculated from the quantity of CO_2 measured, so that the volume of CO could be established.

$$\text{total gas volume} - H_2 \text{ volume} = CO \text{ volume}$$

For all experiments water saturated with NaCl has been used in the vessels employed for the trapping of resulting gases, in order to avoid dissolution losses.

The results are given in tables 1 and 2 and represent the average of 4 to 6 measurements.

The catalytic activity tests have always been made by removing the air from the reactor with argon, before heating the reactor.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1133–1135 (1967)

CALCULATION OF THE REACTIVITY OF 2,4,6-TRIMETHYLPYRYLIUM ION BY A REFINED HMO METHOD

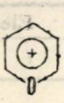
G.V. BOYD

Department of Chemistry, Chelsea College of Science and Technology,
London, S. W. 3.

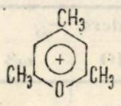
Received May 22, 1967

The π-electron energies of 2,4,6-trimethylpyrylium ion and the derived α- and γ-anhydrobases have been calculated by a self-consistent version of the Hückel method (ωβ-technique). The results indicate a higher stability of the γ-base in agreement with the greater mobility of γ-methyl hydrogen atoms in isotopic exchange experiments.

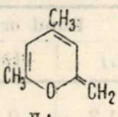
Renţia, Balaban and Simon[1] recently applied HMO calculations to the relative rate of exchange of methyl hydrogen atoms for deuterium in the 2,4,6-trimethylpyrylium ion (II). They discussed three mechanisms for this reaction, (*a*) direct attack by $D^{\oplus}$ ion, (*b*) intervention of a pseudobase and (*c*) the intermediacy of the methylenepyrans (II A_{α}) and (II A_{γ}) and they presented arguments favouring the third. The rate of isotopic exchange should then correlate with the π-electron energies, E_{π}, of (II A_{α}) and (II A_{γ}). The calculations indicated a greater stability for the α-anhydrobase (20.0910 β) than for the γ-isomer (20.0588 β), which is contrary to the experimental findings,[2] since the hydrogen atoms of the γ-methyl group exchange faster. It is the purpose of this Note to show that application of a self-consistent version of the Hückel method reverses the order of stabilities of the two anhydrobases.



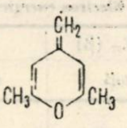
I



II



II A_{α}



II A_{γ}

The method takes account of charge repulsion and bond order variation and removes some of the oversimplifications inherent in the Hückel theory, it results in improved ground-state properties.[3] In this "ωβ-technique" a self-consistent matrix is set up by iteratively relating Coulomb integrals to electron densities, q_i :[4]

---

[1] C.C. Renţia, A.T. Balaban and Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1193 (1966).

[2] A.T. Balaban, E. Gård, A. Vasilescu and A. Barabas, *J. Labelled Compounds*, **1**, 266 (1965).

[3] (*a*) G.V. Boyd, *Tetrahedron*, **22**, 3409 (1966); (*b*) G. V. Boyd and N. Singer, *J. Chem. Soc.*, (*B*), **1966**, 1017.

$$\alpha_i^{(n)} = \alpha_i^{(0)} + \omega_i \left(Z_i - q_i^{(n-1)} \right) \beta$$

and resonance integrals to bond orders, π_{ij}[5] :

$$\beta_{ij}^{(n)} = \beta \exp \left(0.48294 \ \pi_{ij}^{(n-1)} - 0.32196 \right)$$

until the matrix elements no longer change. Here Z_i is the number of π-electrons contributed by atom i, the superscripts refer to the successive cycles of the calculation and the initial parameters, $\alpha_i^{(0)}$, are those used in the HMO calculations. For a heteroatom i, $\alpha_i^{(0)}$ is expressed in terms of the standard benzene integrals, α, β :

$$\alpha_i^{(0)} = \alpha + h_i \beta.$$

ω_i is usually taken to be 1.4 throughout.[6] Baird and Whitehead[7] have shown that different values of ω should be employed for different heteroatoms and they suggest the relationship

$$\omega_i = 1.3 + 0.45 \ h_i,$$

this has been used in the present calculations.

The calculations were done on the London University "Atlas" computer, iterations were continued until the matrix elements of successive cycles differed by less than 0.0005 β. Convergence was attained by 9—10 iterations.

The results for pyrylium (I) are given in full (Table 1) and are compared with those obtained by the simple HMO method. It is seen that the self-consistent and HMO electron densities and bond orders follow the same sequence; application of the $\omega\beta$-technique leads, as expected, to a smoothing-out of charges.

Table 1

π—Electron energies, bond orders and electron densities for pyrylium (I)*

π-Electron energy, E_π (β)		Bond orders, π_{ij}			Electron densities, q_i		
HMO	$\omega\beta$	i,j	HMO	$\omega\beta$	i	HMO	$\omega\beta$
11.531	10.200	1,2	0.471	0.590	1	1.704	1.454
		2,3	0.707	0.687	2	0.730	0.861
		3,4	0.640	0.653	3	1.013	0.963
					4	0.810	0.898

* $h_{O^\oplus} = 2.5$.

---

[4] G.W. Wheland and D.E. Mann, *J. Chem. Phys.*, **17**, 264 (1949).

[5] C.A. Coulson and A. Golebiewski, *Proc. Phys. Soc.*, **78**, 1310 (1961).

[6] A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", J. Wiley and Sons, New York, 1961, p. 115.

[7] N.C. Baird and M.A. Whitehead, *Canad. J. Chem.*, **44**, 1933 (1966).

Table 2

π-Electron energies for 2,4,6-trimethylpyrylium (II) and its anhydrobases (II A_{α}) and (II A_{γ})*

Compound	π-Electron energy, $E_{\pi}(\beta)$			
	Set *a*		Set *b*	
	HMO	$\omega\beta$	HMO	$\omega\beta$
II	23.296	22.977	10.893	9.225
IIA_{α}	20.091	20.815	10.956	11.477
IIA_{γ}	20.059	20.839	10.907	11.505

* Set *a* : $h_{O\oplus} = h_O = 2$, heteroatom methyl model,
Set *b* : $h_{O\oplus} = 2.5$, $h_O = 2$, inductive methyl model.

Two sets of calculations were performed for the 2,4,6-trimethylpyrylium ion (II) and its two anhydrobases (II A_{α}) and (II A_{γ}), the results are summarised in Table 2, which also lists for comparison the π-electron energies obtained by Renția, Balaban and Simon.[1] For the first set the previously[1] used parameters were employed : $h_O = h_{O\oplus} = 2$, heteroatom model for the methyl group : $h_{Me} = 2$, $\beta_{C-Me} = 0.7\ \beta$. The $\omega\beta$-technique, contrary to the HMO method, indicates a greater stability for the γ- than for the α-anhydrobase. In order to test whether this gratifying result was due to the particular choice of heteroatom parameters another set of calculations was performed with an inductive model for the methyl group and the parameters previously employed[8] in HMO calculations of the first transition energies of pyrylium salts : $h_{CMe} = -0.3$, $h_{O\oplus} = 2.5$, $h_O = 2$. Again, while the HMO results lead to a greater stability of the α- than the γ-anhydrobase the order is reversed on applying the $\omega\beta$-technique.

It is concluded that the rate of isotopic exchange of methyl hydrogen atoms in 2,4,6-trimethylpyrylium ion can be correlated with the energies of the corresponding anhydrobases as estimated by the $\omega\beta$-technique.

[8] G.V. Boyd and N. Singer, *Tetrahedron*, **21**, 1263 (1965).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1137 – 1139 (1967)

THE HIGH RESOLUTION NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTRUM OF ACRIDINE-N-OXIDE

H. H. MANTSCH*, W. SEIFFERT and V. ZANKER

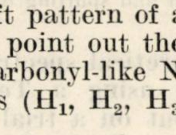
Phys.-Chem. Institut and Arbeitsgruppe für Strukturchemie, Technische Hochschule,
München

Received April 8, 1967

The NMR spectrum of acridine-N-oxide is discussed and interpreted. The proton in position 4 is deshielded, and in position 9 shielded, relatively to acridine, owing to the influence of the N-oxide group. Inter-ring couplings of 1 cps. (J_{49}) and 0.4 cps (J_{19}) were estimated.

In addition to infrared[1] and photochemical[2] investigations on acridine-N-oxides we wish to report here the high resolution proton spectrum of the basic acridine-N-oxide, which, as far as we know, has not yet been described. We have been interested in it particularly since the chemical-shift pattern can be correlated in a good semi-quantitative fashion with the relative π-electron densities for the acridine-N-oxide molecule in the ground state. The improved Hückel molecular orbital treatment, i.e. S.C.F.-C.I. calculations, which we have carried out on this molecule, shows a fairly good agreement with the NMR data as well as with the electronic transitions.[3]

Further the chemical-shift pattern of acridine-N-oxide is compared with that of acridine itself to point out the magnitude of the magnetic anisotropy of the semipolar carbonyl-like NO group on the shielding of the five nonequivalent protons (H_1, H_2, H_3, H_4 and H_9).



The spectra were obtained with the A-60 Varian spectrometer under nitrogen using $CDCl_3$ as solvent (saturated solutions) and tetramethylsilane as internal reference. Acridine-N-oxide was prepared and purified as described earlier.[1]

---

* Permanent address : Academy of the Socialist Republic of Romania, Institute of Chemistry, Cluj str. Donath, 59.

[1] M. Ionescu, I. Goia and H.H. Mantsch, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 243 (1966).

[2] H. Mantsch and V. Zanker, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 4211.

[3] To be published.

Figure 1 shows the analysis of the high resolution spectrum and the quasi-first order splitting diagram for acridine-N-oxide; peak frequencies in cps refer to downfield shifts from TMS. The spectrum has been analysed accurately as an ABCD four spin system, to which inter-ring couplings of 1.0 cps (J_{49}) and 0.4 cps (J_{19}) were applied as first order perturbations.

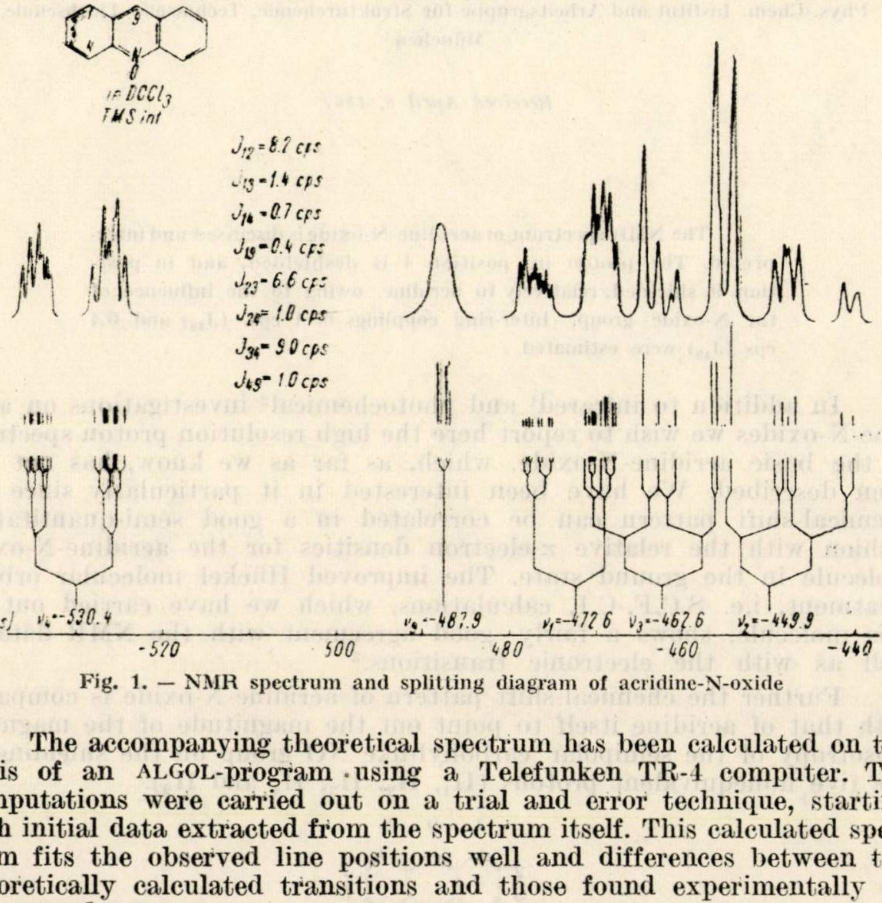


Fig. 1. — NMR spectrum and splitting diagram of acridine-N-oxide

The accompanying theoretical spectrum has been calculated on the basis of an ALGOL-program using a Telefunken TR-4 computer. The computations were carried out on a trial and error technique, starting with initial data extracted from the spectrum itself. This calculated spectrum fits the observed line positions well and differences between the theoretically calculated transitions and those found experimentally do not exceed 0.2 cps.

One would expect that the magnetic anisotropy of the NO group, which may be considered similar to that of a CO group, will seriously modify the chemical-shift pattern of acridine[4] (Fig. 2), and that particularly the nearer proton in position 4 (H_4) would experience a relatively large paramagnetic shift.

The experimental data presented in the Table 1 shows clearly that, in comparison with acridine, the H_4 is shifted downfield by about 35 cps. In contrast, the H_9 in acridine-N-oxide is appreciably more shielded than in acridine and moves upfield by nearly 30 cps, whereas H_1, H_2 and H_3, where greater distances from the NO group are involved, are not influenced significantly by this rather semipolar group.

---

[4] J.P. Kokko and J.H. Goldstein, *Spectrochim. Acta*, **19**, 1119 (1963).

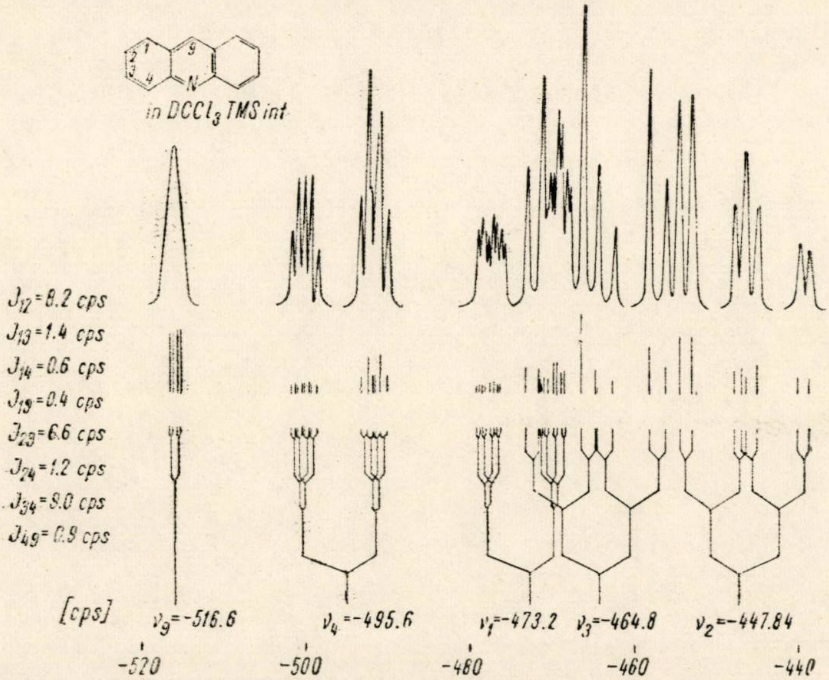


Fig. 2. — NMR spectrum and splitting diagram of acridine.

The spin-spin coupling constants for the acridine-N-oxide molecule are consistent with those expected for aromatic compounds[5]; as with acridine, a rather large long-range coupling of 1.0 cps is to be found between H_9 and H_4, which reflects an interesting inter-ring delocalisation.

Table 1

Comparison of chemical shifts for acridine-N-oxide and acridine

Position	ACRIDINE-N-OXIDE		ACRIDINE		Δν* cps.
	νcps.	δp.p.m.	νcps.	δp.p.m	
H_1	−472.6	7.88	−473.2	7.89	+0.6
H_2	−449.9	7.50	−447.8	7.64	−2.1
H_3	−462.6	7.71	−464.8	7.75	+2.2
H_4	−530.4	8.84	−495.6	8.26	−34.8
H_9	−487.9	8.13	−516.6	8.60	+28.7

* in the column Δν + means upfield, and − downfield shifts referred to acridine.

Acknowledgements : We are grateful to the ARZ-München for using the digital computer TR−4 and to the Humboldt Foundation for a grant for one of us (H.H.M.).

---

[5] J.W. EMSLEY, J. FEENEY and L.H. SUTCLIFFE, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", vol. II, Pergamon Press, 1966.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1141 – 1153 (1967)

RECHERCHES SUR L'HYDROLYSE DES NITRILES. IX

L'EFFET DE L'α-MÉTHYLATION SUR LA RÉACTIVITÉ DES α-n-ALCOYL-PHÉNYLACÉTONITRILES

D. ZĂVOIANU et F. COCOU

Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Chimie, Université de Bucarest, Splaiul Independenței, 89

Reçu le 21 février 1967

On étudie la réactivité de certains α-méthyl-α-n-alcoyl-phénylacétonitriles par rapport à la réactivité des α-n-alcoyl-phénylacétonitriles correspondants, en se fondant sur les données cinétiques obtenues à l'hydrolyse alcaline de ces nitriles. On constate que dans la série des réactions étudiées l'α-méthylation n'a pas un effet constant sur la valeur des constantes de vitesse, ce qui indique l'existence de certaines interactions stériques spécifiques entre le radical méthyle et le reste de la molécule de chaque terme de la série. On obtient des relations isocinétiques distinctes pour la série des nitriles secondaires et tertiaires, ce qui indique que l'α-méthylation mène à l'apparition d'états de transition qualitativement différents. Les entropies d'activation ΔS^* des nitriles tertiaires sont déplacées vers des valeurs plus négatives, et les enthalpies d'activation ΔH^* vers des valeurs moindres par rapport à la série des nitriles secondaires correspondants, comme suite de l'effet de volume du méthyle. La variation ΔH^* et ΔS^* dans chaque série, en fonction de la croissance du nombre d'atomes de carbone du radical n-alcoylique, s'explique par l'intervention de l'empêchement stérique de la solvation. Les valeurs, anormalement grandes pour les radicaux n-butyle et n-pentyle sont dues probablement aux conformations préférentielles adoptées par ces derniers.

L'utilisation fréquente de la réaction d'hydrolyse des acétonitriles substitués pour l'obtention des amides ou des acides correspondants a conduit à l'accumulation de nombreuses observations expérimentales qualitatives sur l'étroite liaison entre la structure et le comportement de ces nitriles à l'hydrolyse.

On a constaté que, en général, à l'hydrolyse des nitriles secondaires du type α-n-alcoyl-phénylacétonitriles on ne rencontre pas de difficultés spéciales, étant donné que leurs acides sont obtenus par hydrolyse acide[1,2]

---

[1] K. Mislow et C.L. Hamermesh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 1590 (1955).

[2] G.L. Goerner et E.R. Workman, *J. Org. Chem.*, **19**, 37 (1954).

avec des rendements d'au moins 50—60% et de 80—95% par hydrolyse alcaline avec potasse alcoolique des nitriles correspondants, au reflux pendant 10—12 h.[3]

Contrairement aux nitriles susmentionnés les acétonitriles trisubstitués opposent une résistance remarquable, tant à l'hydrolyse acide, qu'à l'hydrolyse alcaline. Nous mentionnons les recherches de Sperber et coll.,[4] qui, en étudiant la synthèse des agents spasmolytiques de la série des acides trialcoylacétiques, par l'hydrolyse des trialcoylacétonitriles, ont constaté que ces nitriles opposent une forte résistance aux agents habituels d'hydrolyse. Newman et Miwa[5] n'ont pas réussi d'hydrolyser le triisopropylacétonitrile, même en le faisant bouillir dans une solution en éthylenglycolique de KOH, à 190°, pendant 7 jours.

Dans une série de travaux, Goerner et coll.[2-7] constatent que les α-alcoyl-α-méthylphénylacétonitriles et les α-alcoyl-α-éthylphénylacétonitriles hydrolysent très difficilement ou n'hydrolysent pas du tout, même si on refluxe avec du KOH en alcool amylique pendant 10 heures ou avec du KOH en éthylenglycol à 140—240°, pendant 16 h. Malgré un faible dégagement d'ammoniac, les auteurs ne réussissent pas à obtenir une quantité d'acide qui puisse être isolée.

Arcus et coll.[8] réussissent néanmoins à obtenir un mélange d'acide et d'amide par l'hydrolyse partielle de l'α-*n*-butyle-α-*n*-éthylphénylacétonitrile après avoir refluxé pendant 10 jours avec du KOH en alcool, et Bonner et Greenlee[9] hydrolysent l'α-éthyl-α-méthylphénylacétonitrile avec du KOH en méthanol en refluxant pendant 11 jours et en obtenant l'acide correspondant avec un rendement de seulement 40%.

Brain et coll.[10] améliorent le rendement de la réaction d'hydrolyse des acétonitriles trisubstitués en acides correspondants, en effectuant la réaction en autoclave à 180—195° avec du KOH en méthanol pendant 24 heures. Etant donné la différence de comportement des nitriles secondaires à l'hydrolyse alcaline, Cram et Allinger[11] séparent l'α-éthylphénylacétonitrile de l'α-éthyl-α-méthylphénylacétonitrile ayant d'abord recouru à l'hydrolyse avec du KOH en éthanol 95% (où seulement le nitrile secondaire hydrolyse) et puis, à l'hydrolyse avec du KOH en diéthylenglycol, au reflux, pendant 24 heures, pour la transformation du nitrile tertiaire en acide correspondant.

Les observations qualitatives sur le comportement différent des acétonitriles di- et tri-substitués à l'hydrolyse alcaline, ont été confirmées par les mesurements de vitesse effectués par Angelescu et coll., [12,13] qui ont constaté que les nitriles secondaires hydrolysent trois fois plus vite que les nitriles tertiaires isomères.

---

[3] R. Delaby, P. Reynaud et F. Lilly, *Bull. Soc. chim. France*, 2067—2071 (1961).

[4] N. Sperber, D. Papa et E. Schwenk, *J. Amer. chem. Soc.*, **70**, 3091 (1948).

[5] M.S. Newman, dans le IVe chap. «Steric Effects in Organic Chemistry», John Willey & Sons, New York, 1956.

[6] G.L. Goerner et A.A. Holzschuh, *J. Org. Chem.*, **23**, 1346 (1958).

[7] R.L. Jacobs et G.L. Goerner. *J. Org. Chem.*, **21**, 837 (1956).

[8] C.L. Arcus, J. Kenyon et S. Levin, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 407.

[9] W.A. Bonner et T.W. Greenlee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3336 (1959).

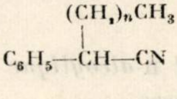
[10] E.C. Brain et F.P. Doyle, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 1445.

[11] O.J. Cram et J. Allinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 4516 (1954).

[12] E. Angelescu, G. Vasiliu et S. Rădvan, *Bull. Soc. Chim. Roum.*, **22**, 220 (1939).

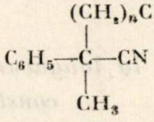
[13] E. Angelescu, G. Vasiliu et S. Rădvan, *Bull. Soc. Chim. Roum.*, **23**, 411 (1940).

En reprenant cette étude, nous nous proposons dans le présent ouvrage d'étudier l'influence exercée sur la réactivité des nitriles par la modification de structure de la molécule à proximité du centre de réaction, à savoir l'influence de la croissance de la chaîne normale de l'un des radicaux alcoyliques lié au carbone de l'α, par rapport au groupement fonctionnel. A cette fin on a synthétisé les nitriles du type I, II :



$C_6H_5{-}\overset{\overset{\textstyle (CH_2)_nCH_3}{|}}{C}H{-}CN$

I



$C_6H_5{-}\underset{\underset{\textstyle CH_3}{|}}{\overset{\overset{\textstyle (CH_2)_nCH_3}{|}}{C}}{-}CN$

II

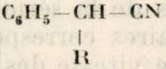
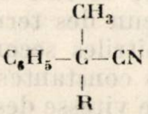
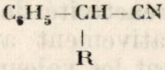
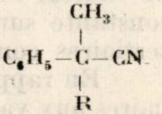
dans lequel $n=0-7$

Les nitriles tertiaires ont été préparés par alcoylation de l'α-méthylphénylacétonitrile avec des bromures de n-alcoyle en présence d'amidure de sodium en milieu de benzène anhydre, ou par déshydratation des amides correspondant au chlorure de thionyle en solution de benzène.[14]

L'hydrolyse alcaline des deux séries de nitriles a été effectuée d'après la technique expérimentale décrite par Angelescu et coll.,[15] en milieu d'alcool isoamylique, les résultats étant consignés au tableau 1.

Tableau 1

Les constantes de vitesse pour l'hydrolyse alcaline des nitriles secondaires et tertiaires à 99,8° et 117°

R	k_2 à 99,8° l. mole^{-1} . h^{-1}		k_2 à 117° l. mole^{-1} h^{-1}	
	 $C_6H_5{-}\underset{\underset{\textstyle R}{\vert}}{C}H{-}CN$	 $C_6H_5{-}\underset{\underset{\textstyle R}{\vert}}{\overset{\overset{\textstyle CH_3}{\vert}}{C}}{-}CN$	 $C_6H_5{-}\underset{\underset{\textstyle R}{\vert}}{C}H{-}CN$	 $C_6H_5{-}\underset{\underset{\textstyle R}{\vert}}{\overset{\overset{\textstyle CH_3}{\vert}}{C}}{-}CN$
H	0,505*	0,411 ± 0,011	1,222*	0,695 ± 0,005
CH_3	0,411 ± 0,011	0,148 ± 0,010	0,695 ± 0,005	0,341 ± 0,020
C_2H_5	0,316 ± 0,028	0,057 ± 0,001	0,600 ± 0,022	0,107 ± 0,006
n-C_3H_7	0,121*	0,073 ± 0,002	0,250*	0,141 ± 0,010
n-C_4H_9	0,082*	0,058 ± 0,003	0,256*	0,134 ± 0,003
n-C_5H_{11}	0,137 ± 0,002	0,043 ± 0,002	0,423 ± 0,004	0,108 ± 0,004
n-C_6H_{18}	0,119 ± 0,003	0,064 ± 0,003	0,308 ± 0,009	0,138 ± 0,004
n-C_7H_{15}	0,156 ± 0,004	0,065 ± 0,002	0,328 ± 0,019	0,117 ± 0,014
n-C_8H_{17}	0,098*	0,059 ± 0,003	0,397*	0,119 ± 0,004

* Constantes déterminées dans les mêmes conditions du travail.[15]

DISCUSSIONS

De l'examen des données on constate que la réaction d'hydrolyse alcaline des nitriles secondaires et tertiaires est en accord avec l'équation des réactions bimoléculaires à masses non équivalentes :

$$k_2 = \frac{1}{t\,(b-a)} \ln \frac{a\,(b-x)}{b\,(a-x)}$$

---

[14] D. Zăvoianu et F. Cocou, *Rev. Chim.* (*București*), **12**, 2 (1967).

[15] E. Angelescu, G. Vasiliu, D. Zăvoianu et F. Nan, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **3**, 459 (1961).

où

t = le temps exprimé en h ;

a = 0,25 M = la concentration initiale du nitrile ;

b = 1 M = la concentration initiale de l'hydroxyde de potassium ;

x = la quantité d'ammoniac dégagée au moment t, exprimée en moles ;

k_2 = la constante de vitesse.

L'influence de la longueur du radical n-*alcoylique sur la constante de vitesse*

Afin de comparer les résultats obtenus, on a donné au tableau 1 les constantes de vitesse pour l'hydrolyse alcaline des deux séries de nitriles aux températures mentionnées. En suivant la variation des constantes de vitesse par rapport à la croissance du nombre de carbone du substituant n-alcoylique, on constate au premier terme une diminution nette des constantes de vitesse dans les deux séries de réactions. Au terme supérieur des séries, les constantes de vitesse sont du même ordre de grandeur, les différences entre elles étant moins significatives. De même, on constate que leur ordre change par rapport à la température, ce qui indique l'absence d'une périodicité.

Du point de vue formel, les nitriles tertiaires de la IIe série peuvent être considérés comme provenant des nitriles correspondants de la Ire série par le remplacement de l'hydrogène de l'α par le radical méthyle. Le radical méthyle, ainsi introduit, devrait donc intervenir d'une façon constante sur la réactivité de chacun des termes de la série des nitriles tertiaires comparativement aux nitriles secondaires correspondants.

En rapportant les valeurs des constantes de vitesse des nitriles tertiaires aux valeurs des constantes de vitesse des nitriles secondaires correspondants, on obtient des résultats très différents comme on peut le voir des données représentées au tableau 2, ce qui montre que le radical méthyle introduit en α n'influe pas de la même manière sur la réactivité de chacun des termes de la IIe série. L'influence différentielle du radical méthyle tout au long de la IIe série indique l'existence des interactions différentes de celui-ci avec le reste de la molécule du nitrile, interactions qui ne peuvent être que de nature stérique.

Tableau 2

Les rapports des constantes de vitesse à 99,8° et 117°

R	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9	C_5H_{11}	C_6H_{13}	C_7H_{15}	C_8H_{17}
$k_{C_6H_5-\underset{R}{\underset{\mid}{C}}HCN}$	2,7	5,5	1,6	1,4	3,1	1,8	2,4	1,7
$k_{C_6H_5-\overset{CH_3}{\overset{\mid}{\underset{R}{\underset{\mid}{C}}}}CN}$	2,1	5,6	1,8	1,9	3,9	2,2	2,8	3,3

Paramètres d'activation

Dans le tableau 3 sont données les valeurs des enthalpies d'activation ΔH^*, les entropies d'activation ΔS^*, calculées pour 99°, 8 à l'aide des relations suivantes :

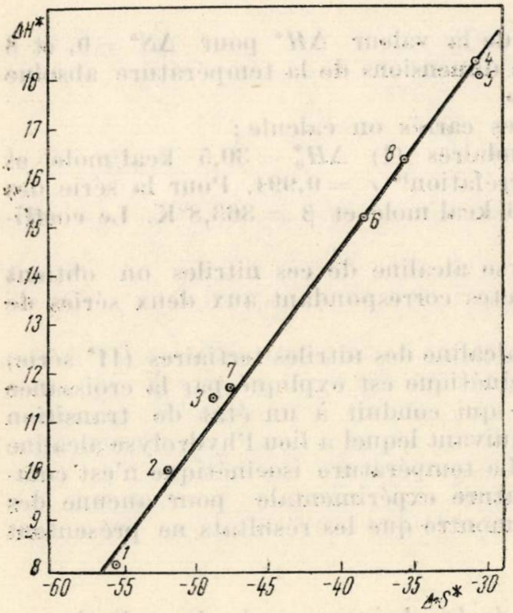
$$\Delta H^* = 4{,}575\ \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2 T_1}{k_1 T_2}$$

$$\Delta S^* = -\ 47{,}21 + \frac{\Delta H^*}{T} + 4{,}575\ \log \frac{k}{T}$$

De l'examen de ces données on constate que les valeurs grandes de l'enthalpie d'activation ΔH^* sont accompagnées dans les deux séries par des valeurs grandes de l'entropie d'activation ΔS^*, et inversement, comme résultat d'un effet de compensation signalé depuis longtemps dans la littérature.[16]

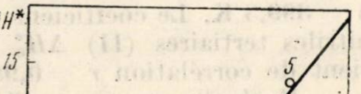
Si on représente graphiquement ΔH^*, en fonction de ΔS^* pour les hydrolyses de ces nitriles (fig. 1 et 2) on obtient pour chacune des deux séries une ligne droite caractéristique correspondant à la relation linéaire enthalpie-entropie, ou aux relations isocinétiques respectives[16–21] conformément à l'équation :

$$\Delta H^* = \Delta H^*_0 + \beta\, \Delta S^*$$



← Fig. 1. — Variation de ΔH^*, en fonction de ΔS^* pour la Ire série (nitriles secondaires).

Fig. 2. → Variation de ΔH^*, en fonction de ΔS^* pour la IIe série (nitriles tertiaires).



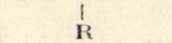
---

[16] J.E. Leffler, *J. Org. Chem.*, **20**, 1202 (1955).
[17] F.G. Bardwell et P.S. Landis. *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1593 (1957).
[18] H. Kakiuchi et Y. Tanaka, *J. Org. Chem.*, **31**, 1559 (1966).
[19] R.C. Petersen, *J. Org. Chem.*, **29**, 3133 (1965).
[20] J.E. Leffler, *J. Org. Chem.*, **31**, 533 (1966).
[21] E. Buncel et J.P. Millington, *Canad. J. Chem.*, **43**, 556 (1965).

Tableau

Les énergies, les enthalpies et les entropie

Série secondaire



$C_6H_5-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}H}-CN$

R	$W_{\text{kcal.mole}^{-1}}$	$\Delta H^*_{\text{kcal.mole}^{-1}}$	$\Delta S^*_{\text{cal.mole}^{-1}\text{degré}^{-1}}$
H	14,8	14,1	−38
CH_3	8,8	8,1	−53
C_2H_5	10,8	10,0	−50
n-C_3H_7	12,2	11,5	−48
n-C_4H_9	19,1	18,4	−30
n-C_5H_{11}	18,8	18,1	−30
n-C_6H_{13}	15,9	15,2	−38
n-C_7H_{15}	12,4	11,7	−47
n-C_8H_{17}	17,2	16,4	−35

où ΔH^*_0 est l'ordonnée en origine de la valeur ΔH^* pour $\Delta S^* = 0$, et β est la pente de la droite, ayant les dimensions de la température absolue appelée «température isocinétique ».

Par la méthode des moindres carrés on calcule :

— pour la série des nitriles secondaires (I) $\Delta H^*_0 = 30{,}5$ kcal/mole et $\beta = 399{,}3°K$. Le coefficient de corrélation[19] $r = 0{,}994$. Pour la série des nitriles tertiaires (II) $\Delta H^*_0 = 29{,}6$ kcal/mole et $\beta = 363{,}8°K$. Le coefficient de corrélation $r = 0{,}987$.

Il résulte que pour l'hydrolyse alcaline de ces nitriles on obtient deux relations isocinétiques distinctes correspondant aux deux séries de nitriles.

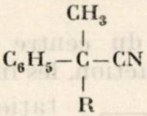
Le fait que pour l'hydrolyse alcaline des nitriles tertiaires (IIe série) apparaît une nouvelle relation isocinétique est expliqué par la croissance du degré d'empêchement stérique qui conduit à un état de transition qualitativement différent de celui suivant lequel a lieu l'hydrolyse alcaline des nitriles secondaires (Ire série). La température isocinétique n'est comprise dans le domaine de température expérimentale pour aucune des deux séries de réactions, ce qui démontre que les résultats ne présentent pas d'incertitudes.[19, 20]

L'influence de la croissance de la chaîne normale du radical alcoylique sur l'entropie d'activation ΔS^*

Des données du tableau 3, et surtout de la figure 3, on constate que dans la série des nitriles secondaires, ainsi que dans la série des nitriles tertiaires (à l'exception du radical méthyle), l'entropie d'activation augmente avec la chaîne normale du substituant α-alcoylique, atteignant un maximum dans le cas du radical amyle. La croissance continue du nombre d'atomes de carbone détermine une diminution de l'entropie d'activation, à l'exception du radical octyle pour lequel on constate une nouvelle croissance de l'entropie d'activation.

d'activation des nitriles secondaires et tertiaires

Série tertiaire



$$C_6H_5-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{C}}}-CN$$

R	W kcal.mole⁻¹	ΔH^* kcal.mole⁻¹	ΔS^* cal.mole degré⁻¹
H	8,8	8,1	−53
CH_3	14,0	13,2	−43
C_2H_5	10,6	9,8	−54
n-C_3H_7	10,9	10,1	−53
n-C_4H_9	14,0	13,2	−44
n-C_5H_{11}	15,5	14,7	−42
n-C_6H_{13}	12,9	12,1	−48
n-C_7H_{15}	9,7	8,9	−56
n-C_8H_{17}	11,7	11,0	−51

Le contour très ressemblant des deux courbes montre que l'influence exercée par la croissance du nombre d'atomes de carbone du radical n-alcoylique sur l'entropie d'activation est similaire dans les deux séries de réactions.

De même, à une exception près ($n = 1$), les entropies d'activation des nitriles tertiaires (IIe série) sont déplacées vers des valeurs plus négatives, en gardant néanmoins le même ordre dans la série de réactions comme dans le cas des nitriles secondaires. Il s'ensuit que l'α-méthylation a comme résultat l'acroissement de l'empêchement stérique près du centre de réaction, et, implicitement, a lieu la perte d'un nombre plus grand de mouvements internes dans le processus d'activation.

Afin d'expliquer ces résultats il est nécessaire d'étudier les effets exercés par les substituants respectifs sur l'entropie d'activation.

L'introduction de substituants volumineux près du centre de réaction engendre une réduction du nombre de niveaux énergétiques disponibles plus grande pour l'état de transition que pour l'état initial par un effet de volume, ce qui détermine une diminution de l'entropie d'activation.[22–25] Cet effet de volume se manifeste très nettement lors du passage de la série des nitriles secondaires à celle des tertiaires, quand la substitution de l'hydrogène de l'α par le radical méthyle, déplace presque toute la série de réactions vers des entropies d'activation ΔS^* plus négatives (fig. 3).

Mais l'effet de volume du substituant ne peut pas expliquer à lui seul la variation de l'entropie d'activation dans le cadre de chaque série. Ainsi, quoique le passage du méthyle aux radicaux alcoyliques supérieurs

---

[22] N.B. Chapman, J. Shorter et J.P.H. Utley, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 1291.

[23] K. Bowden, N.B. Chapman et J. Shorter, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 3370.

[24] R.W. Taft, «Steric Effects in Organic Chemistry», IIIe Chap., John Willey & Sons, New York, 1956.

[25] R.W. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4534 (1953).

soit accompagné d'une manière certaine par une croissance de l'effet de volume, on constate néanmoins une diminution correspondante de l'entropie d'activation.

Comme la solvatation du centre de réaction stabilise l'état de transition et donc facilite la réaction, les influences s'exerçant sur la solvatation s'exercent également sur la réactivité de la substance respective. L'empêchement de la solvatation peut être de nature stérique et polaire.[22] L'empêchement stérique de la solvatation, connu aussi sous le nom d'inhibition stérique de la solvatation,[22, 23, 26] se manifeste par un empêchement de l'orientation des molécules du solvant près du centre de réaction plus fort dans l'état de transition que dans l'état initial. Cela crée la possibilité de la croissance des mouvements internes des radicaux liés au centre de réaction, ce qui mène à la croissance des entropies d'activation.

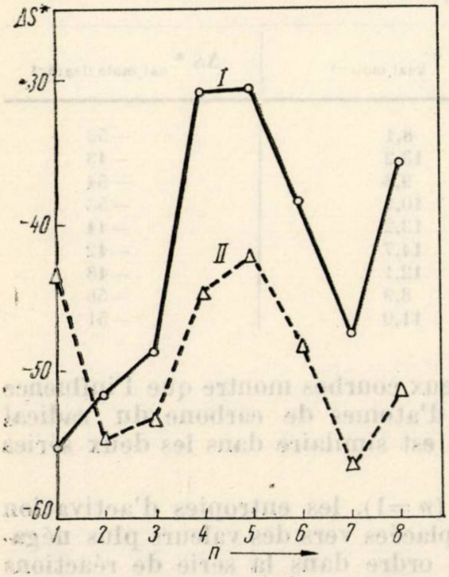


Fig. 3. — Variation de ΔS^*, en fonction du nombre d'atomes de carbone du radical n-alcoylique.

Dans l'hydrolyse alcaline des nitriles étudiés, les substituants n-alcoyliques qui repoussent les électrons au voisinage du centre de réaction exercent un empêchement polaire de la solvatation, menant à la croissance de l'entropie d'activation. L'effet + I des radicaux alcoyliques normaux, vu qu'il ne varie pas considérablement lors du passage d'un radical à l'autre, ne peut pas expliquer la grande croissance de l'entropie d'activation des radicaux butyle et amyle et sa décroissance au terme suivant

La croissance continue de l'entropie d'activation dans les deux séries de réactions jusqu'à $n = 5$ (v. fig. 3) indique une forte contribution de l'empêchement stérique de la solvatation qui croît par rapport au nombre d'atomes de carbone du radical, atteignant une valeur maximale pour les radicaux n-butyle et n-amyle.

Les valeurs de beaucoup plus grandes de l'entropie d'activation enregistrées pour les termes des radicaux n-butyle et n-amyle par rapport aux autres termes de la série, montrent que ces derniers adoptent une conformation spatiale différente, qui produit un fort empêchement stérique de la solvatation. Aux termes suivants de la série ($n = 6$, 7), l'entropie d'activation décroît beaucoup, probablement à cause de l'absence des conformations privilégiées de ce genre, capables de produire un fort empêchement stérique de la solvatation, l'effet de volume du substituant devenant ainsi prépondérant.

---

[26] K. Bowden, N.B. Chapman et J. Shorter, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5239.

L'influence de la longueur de la chaîne normale du radical alcoylique sur l'enthalpie d'activation

En même temps que le passage de la molécule normale à l'état de transition, entre les atomes qui ne sont pas liés directement l'un à l'autre, apparaissent des forces de répulsion dénommées «forces de non-liaison».[27]

Dû à la complication de la structure de la molécule à l'état de transition, certains des atomes non reliés entre eux sont obligés de s'approcher à petite distance, sous une valeur critique déterminée, quand apparaît une énergie de répulsion qui croît rapidement, pouvant devenir brusquement de l'ordre de l'énergie d'échange de la liaison. Par cela on observe, qualitativement, l'apparition de l'empêchement stérique.[28] Toute croissance de l'énergie de répulsion à l'état de transition par rapport à l'état initial accroît l'enthalpie d'activation de la réaction.

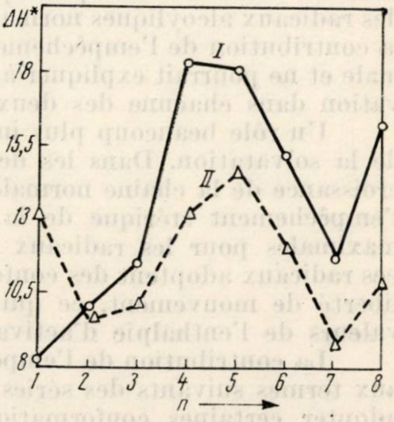


Fig. 4. — Variation de ΔH^*, en fonction du nombre d'atomes de carbone du radical n-alcoylique.

En analysant les données du tableau 3, et de la figure 4, on constate dans les deux séries de réactions étudiées, que, en même temps que la croissance du nombre d'atomes de carbone du radical alcoylique normal, a lieu une croissance continue de l'enthalpie de l'activation ΔH^* (à l'exception du premier terme de la série des nitriles tertiaires), atteignant un maximum pour les radicaux n-butyle et n-amyle pour diminuer ensuite jusqu'à proximité de la valeur initiale. Pour le radical n-octyle l'enthalpie d'activation croît de nouveau.

Sur la figure 4 on observe que les enthalpies d'activation ΔH^*, pour la série des nitriles tertiaires (II), sont déplacées vers des valeurs moindres par rapport à la série des nitriles secondaires correspondants (à l'exception déjà mentionnée pour $n = 1$). Il résulte que l'α-méthylation, quoiqu'elle diminue plusieurs fois les constantes de vitesse, produit aussi d'une manière surprenante, la diminution des enthalpies d'activation ΔH^*.

Pour expliquer ce comportement, il est nécessaire d'admettre que l'α-méthylation complique la structure de la molécule à proximité du centre de réaction, de manière que même à l'état initial apparaissent des forces de répulsion de «non-liaison» entre les groupements d'atomes liés au centre de réaction. Un rapprochement énergétique de l'état initial de l'état de transition de la réaction a ainsi lieu et, comme suite, on obtient dans la série des nitriles tertiaires des valeurs moindres pour l'enthalpie d'activation ΔH^*.

---

[27] C.K. Ingold, «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, chap. 7.

[28] C.K. Ingold, «Les réactions de la chimie organique». Quatre conférences, Herman et Co Editeurs, 1948, p. 17.

La variation de l'enthalpie d'activation dans le cadre de chacune des deux séries de réactions peut être expliquée en admettant l'intervention des effets de solvatation. Etant donné que la solvatation stabilise l'état de transition, l'empêchement stérique ou polaire de la solvatation produira une croissance de l'enthalpie d'activation ΔH^*.[22, 23, 26]

L'empêchement polaire de la solvatation croît avec l'effet $+I$ des radicaux introduits en α par rapport à la fonction nitrile. Les effets polaires des radicaux alcoyliques normaux variant dans un domaine assez restreint, la contribution de l'empêchement polaire de la solvatation doit être minimale et ne pourrait expliquer à elle seule la variation de l'enthalpie d'activation dans chacune des deux séries de nitriles.

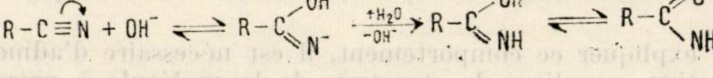
Un rôle beaucoup plus important revient à l'empêchement stérique de la solvatation. Dans les deux séries de réactions, parallèlement à la croissance de la chaîne normale du substituant alcoylique introduit en α, l'empêchement stérique de la solvatation croît, atteignant des valeurs maximales pour les radicaux *n*-butyle et *n*-amyle. Il est probable que ces radicaux adoptent des conformations qui leur donnent une plus grande liberté de mouvement, ce qui conduit implicitement à de plus grandes valeurs de l'enthalpie d'activation ΔH^*.

La contribution de l'empêchement stérique de la solvatation décroît aux termes suivants des séries, ces termes ne pouvant probablement pas adopter certaines conformations privilégiées.

En comparant le domaine de la variation des valeurs ΔH^* pour les deux séries de nitriles, nous constatons que l'empêchement stérique de la solvatation fournit un apport plus grand dans la série des nitriles secondaires, qui semblent être plus sensibles à l'effet de solvatation.

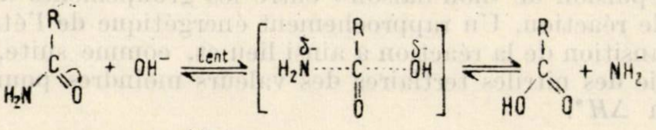
L'état de transition pour l'hydrolyse des nitriles secondaires et tertiaires

Etant donné que l'équation des réactions bimoléculaires avec masses non équivalentes est respectée, pour l'hydrolyse alcaline des nitriles secondaires (I), ainsi que pour celle des nitriles tertiaires (II), il résulte que le déterminant de vitesse est le premier stade de la réaction, à savoir l'attaque nucléophile de l'ion oxydryle sur l'atome de carbone de la fonction nitrile, conformément au mécanisme général accepté pour l'hydrolyse des nitriles :[29]



$$R-C\equiv N + OH^- \rightleftharpoons R-C\begin{smallmatrix}OH\\N^-\end{smallmatrix} \xrightarrow[-OH^-]{+H_2O} R-C\begin{smallmatrix}OH\\NH\end{smallmatrix} \rightleftharpoons R-C\begin{smallmatrix}O\\NH_2\end{smallmatrix}$$

Pour le passage subséquent de l'amide à l'acide, on admet le mécanisme suivant :[27]

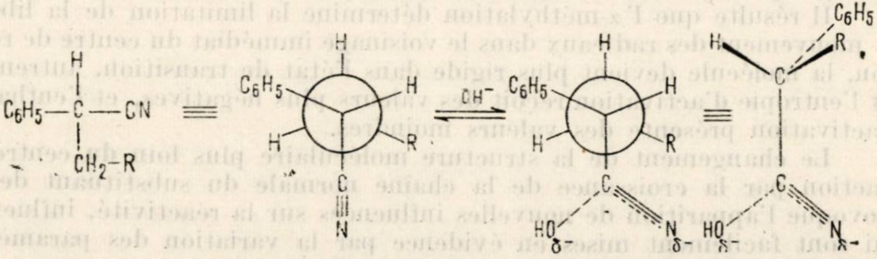


$$R-COOH + NH_2^- \xrightarrow{rapide} R-COO^- + NH_3$$

[29] A.E. Remick, « Electronic interpretation in Organic Chemistry », IIe Ed., New York, John Willey, 1949, p. 424.

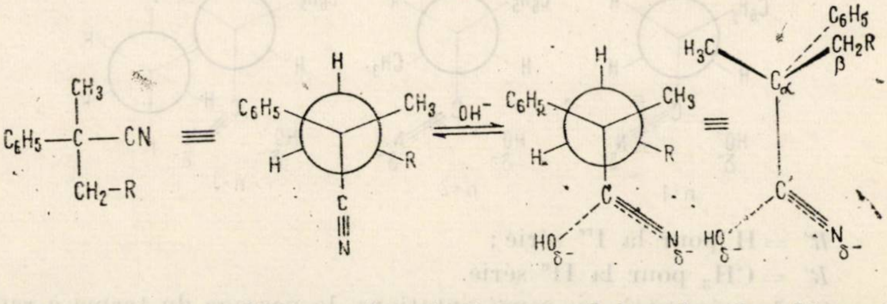
Dans l'état de transition de la réaction d'hydrolyse alcaline, les nitriles étudiés adoptent un arrangement des atomes, et groupements d'atomes dans l'espace, de manière que l'énergie de répulsion soit minimale.

En utilisant les formules de projection de Newman[30] nous pouvons, conformément à ce principe, représenter le passage de l'état initial à l'état de transition pour les nitriles secondaires comme il suit :



Dans cette représentation le radical phényle et le radical *n*-alcoyle sont disposés d'une part et de l'autre du plan déterminé par le groupe hydroxyle et la fonction nitrile dans l'état de transition.

Ce plan passe également par l'atome d'hydrogène. Pour l'état de transition des nitriles tertiaires on doit admettre une représentation du type suivant :



Dans ce cas, et différant des nitriles secondaires, le plan déterminé par le groupe hydroxyle et la fonction nitrile dans l'état de transition a d'un côté le radical phényle, et de l'autre côté les radicaux méthyle et *n*-alcoyle placés de manière que l'énergie de répulsion, de non-liaison d'entre eux et le centre de réaction, soit minimale.

Il est aisé d'observer que, grâce à l'apport du radical méthyle, l'état initial et l'état de transition sont beaucoup plus compacts pour les nitriles tertiaires que pour les nitriles secondaires correspondants. Les molécules des nitriles tertiaires étant plus complexes près du centre de réaction, selon la règle de Price et Hammett,[24] perdront plus d'entropie en formant l'état de transition et par conséquent l'entropie d'activation deviendra plus négative. On explique ainsi le déplacement des entropies d'activation pour toute la série des nitriles tertiaires vers des valeurs plus négatives, par rapport à la série des nitriles secondaires. L'enthalpie d'activation ΔH^*, tout en étant moins sensible aux changements de structure de la molécule que l'entropie d'activation [24] dépend beaucoup de la liberté de mouvement des radicaux respectifs dans l'état de transition. Dans le cas des nitriles tertiaires, la liberté de mouvement des radicaux reliés au centre de réaction diminuée déjà dans l'état initial par l'introduction en α du radical méthyle, sera très limitée dans l'état de transition, de manière qu'on obtiendra des valeurs moindres de l'enthalpie d'activation que pour la série des nitriles secondaires.

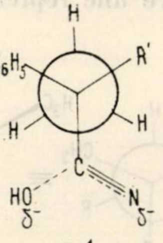
---

[30] M.S. Newman, *J. Chem. Educ.*, **32**, 344 (1955).

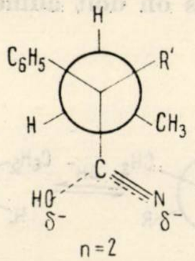
Il résulte que l'α-méthylation détermine la limitation de la liberté de mouvement des radicaux dans le voisinage immédiat du centre de réaction, la molécule devient plus rigide dans l'état de transition, autrement dit l'entropie d'activation reçoit des valeurs plus négatives, et l'enthalpie d'activation présente des valeurs moindres.

Le changement de la structure moléculaire plus loin du centre de réaction par la croissance de la chaîne normale du substituant de l'α provoque l'apparition de nouvelles influences sur la réactivité, influences qui sont facilement mises en évidence par la variation des paramètres d'activation dans chacune des deux séries de réactions.

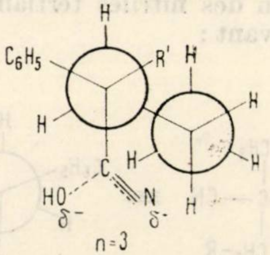
En employant les formules en projection de Newman, nous pouvons représenter les molécules des premiers trois termes des séries de réactions à l'état de transition comme suit :



n=1



n=2



n=3

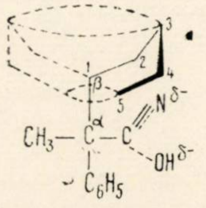
$R' = \mathrm{H}$ pour la Ire série ;
$R' = \mathrm{CH_3}$ pour la IIe série.

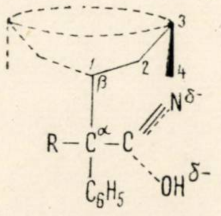
Conformément à ces représentations, le passage du terme à radical méthyle ($n = 1$) à celui à radical éthyle ($n = 2$) apporte d'importants changements près du centre de réaction, dans le sens de la croissance des sollicitations stériques. Dans le cas du radical n-propyle les sollicitations stériques augmentent de nouveau comme résultat de l'accroissement de l'agglomération d'atomes près du centre de réaction. La croissance continue de la chaîne normale du substituant alcoylique n'apporte plus de changements visibles quant à la structure moléculaire près du centre de réaction, donc les constantes de vitesse et les paramètres d'activation ne devraient plus subir des changements importants par rapport au nitrile avec $n = 3$.

On constate néanmoins expérimentalement pour les nitriles à radicaux n-butyle et n-amyle une croissance élevée anormale de l'enthalpie et de l'entropie d'activation, croissance attribuée à un empêchement stérique de la solvatation remarquablement fort produit par ces deux radicaux. Comme il a été démontré, ce comportement est dû à la conformation spatiale des radicaux respectifs.

La rotation libre du radical lié au carbone de l'α autour de la liaison $C_\alpha-C_\beta$ influe particulièrement sur la réactivité des nitriles de ce type. Cette constatation a été mise en évidence tant par l'analyse des états transitoires proposés, que par les données expérimentales.[31,32]

En tenant compte du fait que la réaction de l'hydrolyse alcaline a lieu en solution, et que la molécule de substance dissoute tend à occuper un espace aussi réduit que possible,[33] et que les radicaux *n*-butyle et *n*-amyle possèdent une grande liberté d'action, nous pouvons admettre que ces derniers adopteront des conformations qui détermineront un volume de rotation minimale autour de la liaison $C_\alpha - C_\beta$ (cf. les formules ci-dessous).





Ces représentations permettent l'interprétation du grand empêchement stérique de la solvatation, auquel contribuent en grande mesure les atomes C_4 et C_5 par deux effets : l'impossibilité de l'accès des molécules du solvant au centre de réaction — et la grande liberté de mouvement de ces radicaux par rotation libre autour de la liaison $C_\alpha - C_\beta$.

En ce qui concerne le radical *n*-butyle on connaît dans la littérature d'autres cas de réaction où il a un comportement anormal, certains auteurs le considérant déformé dans l'espace, ayant la forme d'une boucle,[34] ou ayant une structure pseudo-cyclique.

Aux termes supérieurs ($n = 6,7$) les valeurs des paramètres d'activation montrent que les conformations préférentielles des radicaux ne sont plus maintenues, leur liberté de mouvement diminuant fortement et l'état de transition devenant de nouveau rigide et caractérisé par de faibles enthalpies et entropies d'activation.

---

[31] E. Angelescu, G. Vasiliu et D. Zăvoianu, *Studii şi Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, 3–4, 317 (1962).

[32] E. Angelescu, G. Vasiliu et D. Zăvoianu, *Rev. Chim. (Bucureşti)*, **7**, 655 (1962).

[33] J.J. Delpuech, *Bull. Soc. chim. France*, **1966**, 1611.

[34] C.A. Bischoff et A. Tiegerstedt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **23**, 1937 (1890).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1155 – 1168 (1967)

DIE REAKTION ZWISCHEN NATRIUMALKOXIDEN UND HALOGENKETONEN. V

EINWIRKUNG DES NATRIUMMETHOXIDES AUF *p*-, *m*- UND *o*-METHYL-α-BROM-PROPIOPHENON

L. SZOTYORI, L. FEY, N. ALMÁSI und ERIKA HAMBURG
aus dem Laboratorium für Organische Chemie der „Babeş-Bolyai"-Universität, Cluj, str. Arany János 11

Eingegangen am 9. Januar 1967

Das Studium der Reaktion zwischen Natriummethoxid und *p*-, *m*- und *o*-Methyl-α-brom-propiophenonen in homogenem und heterogenem System wird fortgesetzt. Es wird gezeigt, daß die Haupterzeugnisse der Reaktion in beiden Fällen Epoxiäther sind, welche nur auf Grund einer in heterogenem System durchgeführten Reaktion als verhältnismäßig standhafte Verbindungen isoliert werden können. Neben den Epoxiäthern bilden sich im homogenen System Methyl-α-methoxy-propiophenone, wobei in einem heterogenen System, wenn das Methoxid nicht frei von Methanol ist, sich als Ergebnis einer teilweisen Reduktion der α-Brom-methylpropiophenone, Methylpropiophenone bilden. Für das Studium der untersuchten Reaktionskinetik wird eine viel einfachere polarographische Methode angegeben als die früher benützte und veröffentlichte. Die Hammettsche Gleichung wird im Falle der Reaktion zwischen Natriummethoxid und Nitro-, Chlor- oder Methyl-α-brom-propiophenon, als auch für die elektrolytische Reduktion der letzteren Verbindung angewandt.

In unseren früheren Arbeiten[1–4] haben wir die Reaktion zwischen Natriummethoxid und nitro-, chlor- und methylsubstituierten α-Brom-propiophenonen vom synthetischen und kinetischen Standpunkt studiert, indem wir sie in homogener Phase, in Methanollösung zu Ende geführt

---

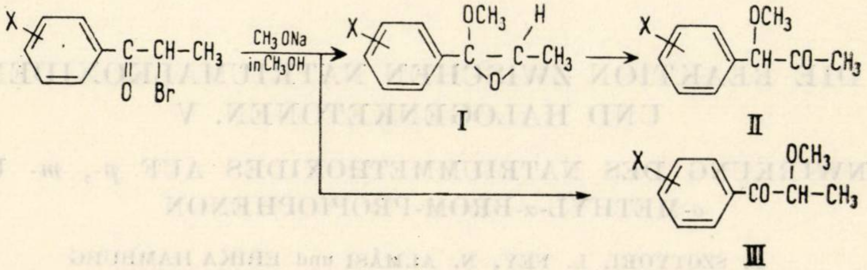
[1] L. Szotyori und E. Hamburg, *J. prakt. Chem.*, **22**, 202 (1963).

[2] N. Almási, L. Szotyori und M. Domokos, *J. prakt. Chem.*, **23**, 1 (1964).

[3] N. Almási, L. Szotyori und M. Domokos, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 531 (1964).

[4] L. Szotyori, N. Almási, L. Fey und M. Domokos, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 545 (1964).

haben.

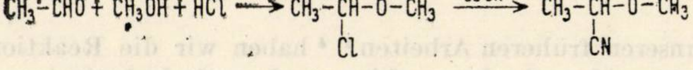


$X = NO_2$, Cl bzw. CH_3.

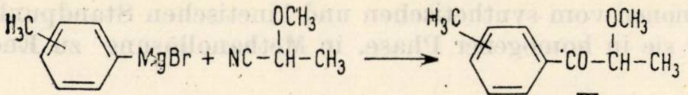
Es wurde gefunden, daß aus α-Brom-propiophenonen Epoxiäther (I),[3] aus α-Brom-chlor-propiophenonen Epoxiäther (I) und α-Methoxy-α-phenylacetone (II) (wobei letztere Isomerisierungsprodukte der Epoxiäther sind[1]) und aus α-Brom-methylpropiophenonen Epoxiäther (I) und je ein Gemisch aus zwei isomeren Methoxyketonen entstehen, d.h. aus α-Methoxy-α-tolylacetonen (II) und α-Methoxy-methylpropiophenonen (III).[4] Letztere konnten durch Destillation nicht separiert werden, da ihre Siedepunkte fast identisch sind, sie wurden aber spektroskopisch und das *p*-Methyl-α-methoxy-propiophenon auch polarographisch identifiziert.

Da die Reaktion im Falle von α-Brom-methylpropiophenonen komplizierter ist als in anderen Fällen, weil neben den Epoxiäthern auch das direkte, ,,normale'' Substitutionsprodukt erscheint, haben wir uns vorgenommen, diese Reaktionen in ihren Einzelheiten zu untersuchen, indem wir sie auch in heterogenen Bedingungen, mit Anwendung von Natriummethoxid in ätherischer Suspension ausgeführt haben.

Als Fortsetzung der schon früher begonnenen Arbeiten[4] haben wir auf polarographischem Wege die Produkte der direkten Substitution (III) auch bei den Reaktionen zwischen Natriummethoxid und *o*- bzw. *m*-Methyl-α-brom-propiophenonen identifiziert. Das Polarogramm dieser Substanzen in 80%iger Methanollösung (NaOH 2 n, Gelatine 0,04%) hat eine charakteristische Form mit zwei Reduktionsstufen, mit Halbwellenpotentialen zwischen 1,7 und 1,9 V. Ihre Identität mit den α-Methoxy-methylpropiophenonen (IV) wurde durch genaues Übereinstimmen der Polarogramme mit jenen der Standardverbindungen, welche unabhängig, auf Grund folgenden Schemas erhalten wurden



$$CH_3-CHO + CH_3OH + HCl \longrightarrow \underset{\displaystyle Cl}{CH_3-\overset{}{CH}-O-CH_3} \xrightarrow{CuCN} CH_3-\underset{\displaystyle CN}{CH}-O-CH_3$$



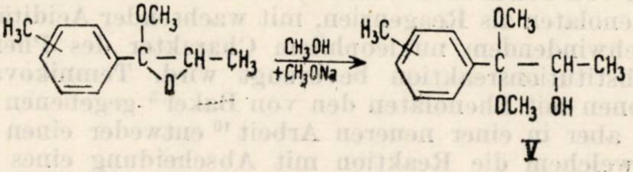
IV

als auch mit Hilfe der Zusatzmethode bewiesen. Ein Gemisch der Standardsubstanz mit der untersuchten Substanz gibt nicht die geringste Veränderung des Polarogramms. Die Isomerisationsprodukte der Epoxiäther d.h. die α-Methoxy-α-tolylacetone (II), die zusammen mit methylsubstituierten α-Methoxy-propiophenonen (III) wegen ihrer identischen Siedepunkte isoliert wurden, sind polarographisch inaktiv und stören deswegen die Messungen nicht.

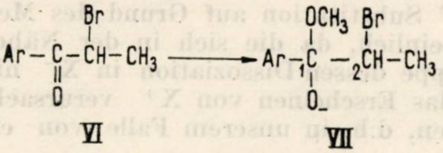
Es ist uns gelungen an Hand des Unterschieds zwischen den Entstehungsgeschwindigkeiten der Semicarbazone der beiden isomeren Ketone diese voneinander zu trennen, indem wir sowohl α-Methoxy-α-tolylacetone wie auch α-Methoxy-methylpropiophenone isoliert haben. (Die Semicarbazone der Derivate der Acetone entstehen in einigen Minuten und die der α-Methoxy-propiophenone nur nach einigen Tagen mit wiederholten Einengungen der Lösungen.)

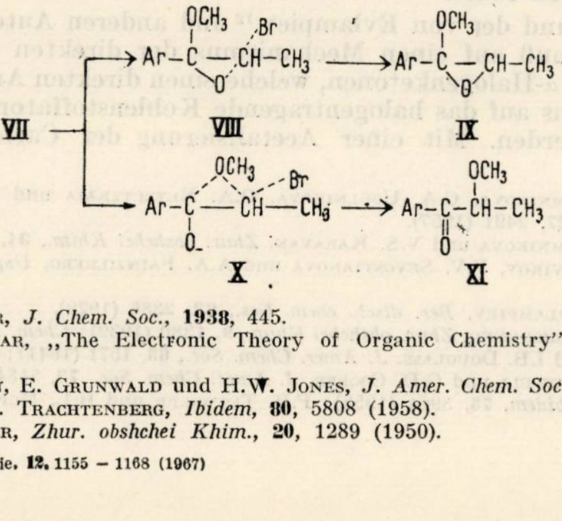
Wenn die Messungen direkt an den Reaktionsgemischen vollzogen werden, dann können wir auf polarographischem Wege die Produkte der direkten Substitution quantitativ verfolgen, welche in Abhängigkeit der Substituenten, in verschiedenen Verhältnissen entstanden sind.

Der Einfluß des Epoxiäthers wurde durch dessen Verwandlung in das Dimethylacetal des α-Hydroxy-methylpropiophenons (V) beseitigt.



Die Mengen der α-Methoxy-propiophenone verringern sich in der Reihenfolge $o\text{-}CH_3 > p\text{-}CH_3 > m\text{-}CH_3$, übereinstimmend mit dem Mechanismus der direkten Substitution des Halogens der α-Halogenketone, welcher von Baker[5] vorgeschlagen und von Dewar,[6] Winstein[7] und Veksler[8] im wesentlichen angenommen wurde.





---

[5] J.W. Baker, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 445.

[6] M.J.S. Dewar, „The Electronic Theory of Organic Chemistry", Clarendon Press, Oxford, 1949, S. 73.

[7] S. Winstein, E. Grunwald und H.W. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 2700 (1951); P. Bartlett und E. Trachtenberg, *Ibidem*, **80**, 5808 (1958).

[8] V.I. Veksler, *Zhur. obshchei Khim.*, **20**, 1289 (1950).

Gemäß diesem Mechanismus greift das nukleophile Reagens das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe des Bromketons VI an und es entsteht auf diesem Wege ein Zwischenprodukt (VII), welches sich durch die kritische Komplexverbindung VIII in das Epoxiäther IX, oder durch X in das direkte Substitutionsprodukt XI verwandelt. Die Richtung dieses Vorgangs hängt von der Stabilität der neuen Bindung des Zwischenprodukts ab (welche kovalent oder auch eine Ion-Dipol-Bindung sein kann) und diese wird von dem elektrophilen Charakter des Kohlenstoffatoms C_1 und von sterischen Umständen bedingt. Die Methylgruppe des aromatischen Kerns schwächt die Bindung zwischen C_1 und der Methoxygruppe gerade in der Reihenfolge *m-p-o* immer stärker und verursacht eine Migration der Methoxygruppe in Richtung des Kohlenstoffatoms C_2.

Ein Vergleich der von den $-NO_2$-, $-$ Cl- und $-CH_3$-Gruppen verursachten elektronischen Verschiebungen erklärt ebenfalls weshalb direkte Substitutionsprodukte nur im letzteren Falle erscheinen.

Dieses stimmt mit unseren kinetischen Messungen[2-4] und mit den Ergebnissen von Temnikova überein,[9] wonach bei Benutzung von substituierten Phenolaten als Reagenzien, mit wachsender Acidität des Phenols bzw. bei schwindendem nukleophilem Charakter des Phenolations, die direkte Substitutionsreaktion bevorzugt wird. Temnikova nimmt für die Reaktionen mit Phenolaten den von Baker[5] gegebenen Mechanismus an, schlägt aber in einer neueren Arbeit[10] entweder einen Mechanismus vor, nach welchem die Reaktion mit Abscheidung eines Protons vom halogentragenden Kohlenstoffatom durch das Methoxidion zustande kommt, oder einen Mechanismus des Typs SN_1, mit der Annahme, daß die Bildung von α-Methoxyketon mit der Dissoziationstendenz der C-Halogenbindung in Verbindung ist. Unsere Ergebnisse widerlegen die erste Annahme Temnikovas, welche in manchen Fällen so wie selbst Temnikova behauptet nicht einmal Formell angewendet werden kann. Ein Verlauf der „normalen" Substitution auf Grund des Mechanismus SN_1 ist ebenfalls unwahrscheinlich, da die sich in der Nähe des Halogens befindliche Carbonylgruppe dessen Dissoziation in X^- nicht bevorzugt, aber in einigen Fällen das Erscheinen von X^+ verursacht,[11] welches zu der Bildung von Ketonen, d.h. in unserem Falle von enthalogenierten Propiophenonen führt.

Auf Grund der von Evlampiev[12] und anderen Autoren[13] erhaltenen Ergebnisse, muß auf einen Mechanismus der direkten Substitution des Halogens aus α-Halogenketonen, welche einen direkten Angriff des nukleophilen Reagens auf das halogentragende Kohlenstoffatom mit sich führt, verzichtet werden. Mit einer Acetalisierung der Carbonylgruppe verschwindet die Mobilität des auf dem benachbarten Kohlenstoffatom befindlichen Halogens. Elektronegative Gruppen so wie Halogene, Alkoxy, Sulfone usw. aus der Nachbarschaft des Halogens, vermindern in großem Maße ebenfalls dessen Reaktivität.

---

[9] T.I. Temnikova, G.A. Ugolnikova, O.A. Netzetzkaia und T.B. Remizova, *Zhur. obshchei Khim.*, **27**, 2491 (1957).

[10] T.I. Temnikova und V.S. Karavan, *Zhur. obshchei Khim.*, **34**, 3157 (1964).

[11] S.S. Novikov, V.V. Sevostianova und A.A. Fainzilberg, *Uspekhi Khim.*, **31**, 1417 (1962).

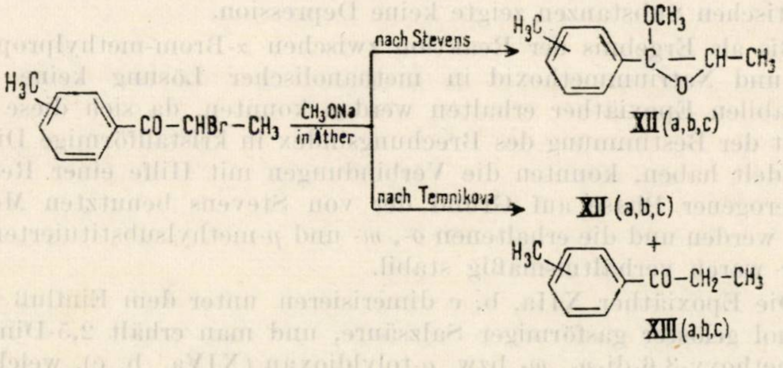
[12] V.V. Evlampiev, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **62**, 2386 (1929).

[13] D.V. Tishchenko, *Zhur. obshchei Khim.*, **9**, 1380 (1939); *Chem. Zentr.*, **I**, 1971 (1940); T.B. Johnson und I.B. Douglass, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**, 1571 (1941); *Chem. Zentr.*, **II**, 2927 (1941); F.G. Bordwell und G.D. Cooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5184 (1951); J. Hine und W.H. Brader, *Ibidem*, **75**, 3964 (1953); F.B. Tutwiler und R.L. McKee, *Ibidem*, **76**, 6342 (1954).

Die Gegenwart der Carbonylgruppe in freiem, additionsfähigem, unblockiertem Zustand ist also eine Bedingung der vergrößerten Reaktivität der α-Halogenketonen in nukleophilen Substitutionsreaktionen. Alle bisher bekannten Fälle, in denen das direkte Substitutionsprodukt erscheint, können aber auf Grund des von Baker vorgeschlagenen und von den Autoren dieser Arbeit angenommenen Mechanismus erklärt werden, welcher auf diese Weise eine allgemeine Gültigkeit zu haben scheint.

Indem wir die Reaktion der α-Brom-methylpropiophenone in heterogenem System mit ätherischer Suspension von Natriummethoxid ausgeführt haben, konnten wir feststellen, daß diese von der angewandten Zubereitungsmethode des Methoxids abhängend, verschieden verläuft.

Wenn das Natriummethoxid in Äther durch die Einwirkung einer stöchiometrischen Menge von Methanol auf fein pulverisiertes Natrium, auf Grund der Methode von Stevens,[14] zubereitet wird, erhält man jedesmal nur Epoxiäther, 1-*p*-, *m*- bzw. *o*-Tolyl-1-methoxy-1,2-epoxipropan (XIIa, b, c).



Man präpariert das Methoxid durch Auflösung von Natrium in Methanol, verdampft das Lösungsmittel in Vakuum, pulverisiert das Methoxid mit Mörser oder Kugelmühle fein (Methode Temnikova [15]), erhält dann ein Gemisch von Epoxiäther (XIIa, b, c) und *p*-, *m*- bzw. *o*-Methylpropiophenon (XIIIa, b, c), indem das Bromatom teilweise mit Wasserstoff vertauscht wird.

Wir haben dasselbe auch im Falle von nichtsubstituiertem Brompropiophenon beobachtet, und auf diese Weise konnten wir die Verschiedenheit der physikalischen Konstanten des ersten Vertreters der Klasse erklären,[16] welcher von den beiden Autoren zu gleicher Zeit, jedoch unabhängig voneinander erhalten wurde.

---

[14] C.L. Stevens, W. Malik und R. Pratt, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4758 (1950).

[15] T.I. Temnikova und E.N. Kropacheva, *Zhur. obshchei Khim.*, **19**, 1917 (1949); T.I. Temnikova und N.I. Almási, *Ibidem*, **23**, 1338 (1953); **23**, 1498 (1953).

In einer früheren Arbeit haben wir gezeigt,[16] daß das Entstehen des Propiophenons aus nichtsubstituiertem Brom-propiophenon von der Gegenwart einer kleinen Menge Methanols in dem nach Temnikova hergestellten Methoxid verursacht wird. Das Methanol hat sich auf Grund einer teilweisen Hydrolyse des Methoxids bei der Herstellung des Pulvers gebildet. Diese Annahme ist auch im Falle der methylsubstituierten Brompropiophenone gerechtfertigt.

Die Methylpropiophenone (XIIIa, b, c) wurden in ihrem Gemisch mit Epoxiäthern (XIIa, b, c) auf spektralem Wege mit Hilfe von IR- und UV-Spektren und polarographisch nachgewiesen und quantitativ bestimmt. (Maxima im IR-Spektrum bei 1690 cm^{-1}, im UV-Spektrum zwischen 245 und 250 mμ, Halbwellenpotential zwischen 1,7 und 1,9 V.) In diesem Fall ist nur eine einzige (und nicht doppelte) polarographische Welle erschienen.

Durch Einwirkung von gasförmiger Salzsäure in Methanol, verwandelten sich die Epoxiäther in kristallisierte Dimere und die methylsubstituierten Propiophenone konnten isoliert werden. Diese wurden mit Hilfe von physikalischen Konstanten, spektroskopisch, polarographisch und auch mit Hilfe der Semicarbazone identifiziert, die Mischschmelzprobe mit authentischen Substanzen zeigte keine Depression.

Bis als Ergebnis der Reaktion zwischen α-Brom-methylpropiophenonen und Natriummethoxid in methanolischer Lösung keine reinen und stabilen Epoxiäther erhalten werden konnten, da sich diese schon zur Zeit der Bestimmung des Brechungsindex in kristallförmige Dimeren verwandelt haben, konnten die Verbindungen mit Hilfe einer Reaktion in heterogener Phase auf Grund der von Stevens benutzten Methode isoliert werden und die erhaltenen *o*-, *m*- und *p*-methylsubstituierten Epoxiäther waren verhältnismäßig stabil.

Die Epoxiäther XIIa, b, c dimerisieren unter dem Einfluß von in Methanol gelöster gasförmiger Salzsäure, und man erhält 2,5-Dimethyl-3,6-dimethoxy-3,6-di-*p*-, *m*- bzw. *o*-tolyldioxan (XIVa, b, c), welche mit den bei der in methanolischer Lösung ausgeführten Reaktion zwischen α-Brom-methylpropiophenonen und Natriummethoxid gebildeten Verbindungen identisch sind.

Unter der Einwirkung von in Äther gelöstem wasserfreiem Zinkchlorid isomerisieren die Verbindungen XIIa, b, c und gehen in 1-*p*-, *m*- bzw. *o*-Tolyl-1-methoxyaceton (XVa, b, c) über.

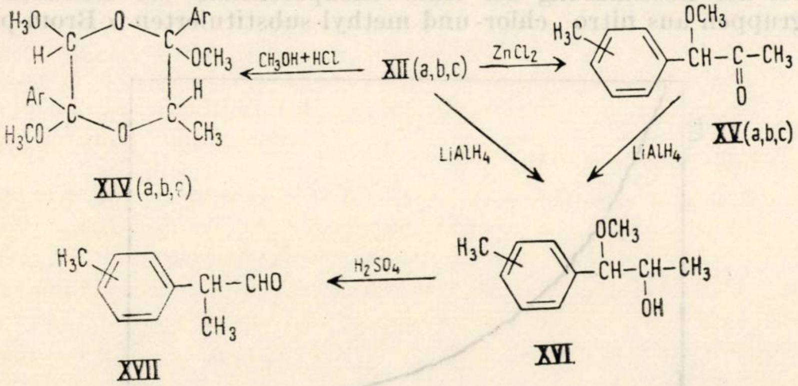
Die Verbindung XVa geht bei Reduktion mit $LiAlH_4$ in 1-*p*-Tolyl-1-methoxypropanol-2 (XVI) über, welches auch aus XIIa, nach dessen Reduktion mit $LiAlH_4$ erhalten wurde.

Die Substanz XVI isomerisiert unter der Einwirkung von Schwefelsäure und verwandelt sich in 1-*p*-Tolyl-1-methylacetaldehyd (XVII).

---

[16] L. Szotyori und L. Fey, *Rev. Roumaine Chim.*, 9, 843 (1964).

Diese chemischen Umwandlungen zusammen mit den IR-Spektren beweisen gleichzeitig auch die Struktur der Epoxiäther XIIa, b, c.



Die polarographische Untersuchung der studierten Reaktion brachte uns auf den Gedanken, die Kinetik der Reaktion mit Hilfe dieser Methode zu verfolgen, indem wir die Verminderung der Konzentration von Bromketon mit der Zeit registrierten. Die Bromketone geben auch in trockener methanolischer Lösung in Gegenwart von Natriummethoxid eine Welle, welche für die Reduktion von Bromketon in Keton charakteristisch ist. Da Methoxid in einem fast 100mal größeren Überschuß, verglichen mit Bromketon benutzt wird, dient es einerseits als Elektrolyt der Grundlösung, andererseits als Reaktionspartner, indem es gleichzeitig die bimolekulare Reaktion zweiter Ordnung in eine pseudomonomolekulare Reaktion erster Ordnung verwandelt. Dieses hat den Vorteil, daß es nicht nötig ist für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten die Konzentration des Bromketons zu kennen, sondern nur dessen Veränderung im Vergleich zu einem der Zeit t_0 entsprechenden C_0, welches freiwillig gewählt wurde.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion erster Ordnung wurden auf Grund folgender Gleichung berechnet:

$$k^{\mathrm{I}} = k^{\mathrm{II}}\ C_{\mathrm{CH_3ONa}} = 1/t \ \ln\ C_0/C = 1/t\ \ln\ h_0/h$$

wo h_0 die Höhe der polarographischen Welle bei freiwillig gewähltem t_0, und h die Höhe bei einem Zeitwert t ist.

$C_{\mathrm{CH_3ONa}}$ ist die Konzentration des Natriummethoxids, welche im Laufe der Reaktion praktisch konstant ist, k^{I} und k^{II} sind die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion erster und zweiter Ordnung.

Wenn man bei konstantem, gut gewähltem (1 V) Potential arbeitet, registriert der Polarograph in einigen Minuten direkt die kinetische Kurve (Abb. 1).

Die Methode wurde mit *p*-Methylderivat kontrolliert und wir erhielten für *k* identische Werte wie bei Verfolg der Reaktion mit potentiometrischer Titration des gebildeten Bromions.[4]

Das polarographische Verfahren ist unvergleichlich eleganter und rascher, als das von uns früher benutzte.

Wir glauben, daß diese Methode auch im allgemeinen beim kinetischen Studium der Reaktionen polarographisch aktiver halogenierter Substanzen angewandt werden kann.

Bei der Bestimmung der Halbwellenpotentiale der Reduktion der Ketongruppen aus nitro-, chlor- und methyl-substituierten α-Brom-propiophenonen, kann man die erhaltenen Werte in Abhängigkeit von den Hammettschen Konstanten der Substituenten darstellen. Man erhält eine Gerade und das ist ein Beweis dafür, daß diese Gleichung bei dieser Reaktion anwendbar ist (Abb. 2).

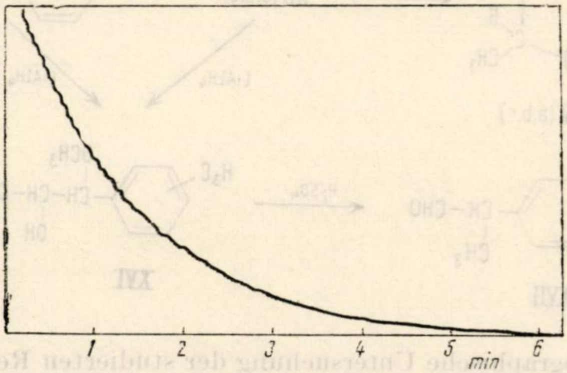


Abb. 1. — Die Reaktion zwischen Natriummethoxid und *p*-Methyl-α-brom-propiophenon bei 29,9°.

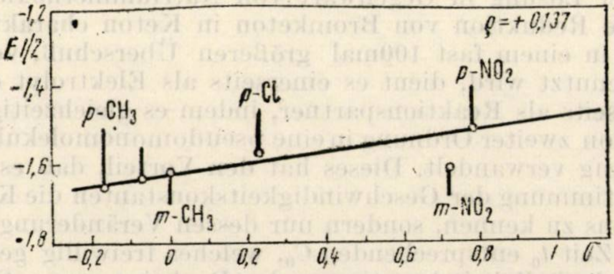


Abb. 2. — Die Halbwellenpotentiale der Reduktion der Ketongruppen aus nitro-, chlor- und methyl-substituierten α-Brom-propiophenonen in Abhängigkeit von den Hammettschen Konstanten der Substituenten.

Die Elektronenreduktion der Bindung C-Br ist, erwartungsgemäß von den Substituenten sehr wenig beeinflußt.

Wir haben die Hammettsche Gleichung auch für die Reaktion zwischen Natriummethoxid und nitro-, chlor- und methyl-substituierten α-Brom-propiophenonen angewandt, die Geschwindigkeitskonstanten wurden schon in früheren Arbeiten[2–4] gegeben. Es ergab sich eine ausgezeichnete Anwendbarkeit. Der auf Grund von der Jaféschen[17] Gleichung berechnete Korrelationsfaktor war 1,000 und die Standardabweichung (s) war 0,015. Die in Abhängigkeit von den für die Substituenten charakteristischen und von McDaniel und Brown[18] angegebenen σ-Werten aufgetragenen Werte log k fallen auf eine Gerade (Abb. 3).

---

[17] H.H. Jaffé, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).

Der erhöhte Wert +2,383 der Reaktionskonstante, beweist eine betonte Reaktionsempfindlichkeit gegenüber den Effekten der Substituenten, und dies ist im Einklang mit der Annahme wonach das an den aromatischen Ring gebundene carbonylische Kohlenstoffatom Mittelpunkt der Reaktion ist.

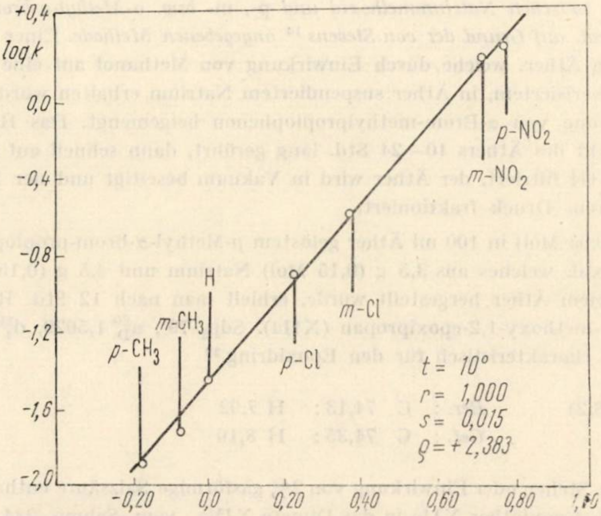


Abb. 3. — Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von den Hammettschen Konstanten der Substituenten für die Reaktion zwischen Natriummethoxid und nitro-, chlor- und methyl-substituierten α-Brom-propiophenonen.

Die ausgezeichnete Anwendbarkeit der Hammettschen Gleichung beweist gleichzeitig die Korrektheit der schon früher bestimmten Geschwindigkeitskonstanten.

EXPERIMENTELLES

p-, m- *und* o-*Methyl-α-brom-propiophenone.* Es wurde die in einer früheren Arbeit[4] beschriebene Methode angewandt, indem als Bromierungsagent, Dibromdioxan[19] verwendet wurde. Die Bromketone wurden auch mit der von Dombrowsky[20] beschriebenen Methode hergestellt, welche auch für *m*- und *o*-Methylpropiophenon angewandt wurde, wobei die Bromierung mit

---

[18] D.H. McDaniel und H.C. Brown, *J. Org. Chem.*, 23, 420 (1958).

[19] L.A. Ianovskaia, A.P. Terentev und L.I. Belenkii, *Zhur. obshchei Khim.*, 22, 1594 (1952).

[20] A.B. Dombrovsky, *Zhur. obshchei Khim.*, 32, 2278 (1962).

Brom in einem Gemisch von Dioxan und Äther durchgeführt wurde. Der Schmp. von *p*-Methyl-α-brom-propiophenon ist 80,5°, Sdp$_8$ von *m*-Methyl-α-brom-propiophenon ist 134—135°, Sdp$_{12}$ von *o*-Methyl-α-brom-propiophenon ist 137—138°.

p-, *m*- und *o*-Methylpropiophenon wurden gemäß der von Birch und Mitarb.[21] beschriebenen Methoden aus Tolunitril und Ethylmagnesiumbromid erhalten. *p*-Methylpropiophenon hat Sdp$_{10}$ 111°, *m*-Methyl-propiophenon hat Sdp$_{12}$ 114° und *o*-Methylpropiophenon hat Sdp$_3$ 78—9°.

Die Reaktion zwischen Natriummethoxid und p-, m- *bzw.* o-*Methyl-α-brom-propiophenon, in heterogenem System, auf Grund der von Stevens*[14] *angegebenen Methode.* Einer Suspension von Natriummethoxid in Äther, welche durch Einwirkung von Methanol auf eine äquimolekulare Menge von fein pulverisiertem, in Äther suspendiertem Natrium erhalten wurde, wird tropfenweise eine Ätherlösung von α-Brom-methylpropiophenon beigemengt. Das Reaktionsgemisch wird beim Siedepunkt des Äthers 10—24 Std. lang gerührt, dann schnell auf einem Büchner-Trichter mit Fritte G4 filtriert, der Äther wird in Vakuum beseitigt und der Rückstand wird ebenfalls bei niederem Druck fraktioniert.

Aus 11,3 g (0,05 Mol) in 100 ml Äther gelöstem *p*-Methyl-α-brom-propiophenon und 0,15 Mol Natriummethoxid, welches aus 3,5 g (0,15 Mol) Natrium und 4,5 g (0,15 Mol) Methanol in 100 ml wasserfreiem Äther hergestellt wurde, erhielt man nach 12 Std. Reaktionszeit 5 g (56,8%) 1-*p*-Tolyl-1-methoxy-1,2-epoxipropan (XIIa). Sdp$_2$ 79°, n_D^{20} 1,5029, d_4^{20} 1,0274, λ_{max} in IR bei 1245 cm^{-1}, charakteristisch für den Epoxidring.[22]

$C_{11}H_{14}O_2$ (178,2) *Ber.*: C 74,13; H 7,92
Gef.: C 74,35; H 8,10

Nach kurzem Stehen oder Einwirkung von 2% gasförmige Salzsäure enthaltendem Methanol, verwandelt sich Epoxiäther XIIa in das Dimere XIVa, vom Schmp. 234—5° (nach nochmaliger Reinigung aus einem Gemisch von Benzol und Methanol) Lit.[23,4] 230°. Die Verbindung zeigt keine Schmelzpunktdepression, weder mit dem aus Bromketon und Natriummethoxid in homogenem System erhaltenen Produkt[4] noch mit dem aus *p*-Tolyl-α-hydroxy-propiophenon nach der Methode von Temnikova und Petrova[23] erhaltenen Produkt. Die IR-Spektren dieser Verbindungen sind identisch.

Aus 11,3 g (0,05 Mol) *m*-Methyl-α-brom-propiophenon und 0,15 Mol Natriummethoxid in 150 ml wasserfreiem Äther erhält man nach 10 Std. 4 g (45,5%) 1-*m*-Tolyl-1-methoxy-1,2-epoxipropan (XIIb). Sdp$_2$ 74°, n_D^{20} 1,5030, λ_{max} in IR bei 1255 cm^{-1}.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178,2) *Ber.*: C 74,13; H 7,92
Gef.: C 73,90; H 7,68

Der Epoxiäther ist im geschlossenen Gefäß aufbewahrt, in reinem Zustand stabil. Sein Brechungsindex verändert sich auch nach mehreren Wochen nicht. Eine Methanollösung mit 2% gasförmiger Salzsäure dimerisiert er und geht in XIVb über, welches nach Umkristallisation aus einem Methanol-Benzol-Gemisch bei 214° schmilzt und keine Depression im Gemisch mit dem Produkt der homogenen Reaktion zwischen Bromketon und Methoxid zeigt.[4] Aus 5,6 g (0,025 Mol) *o*-Methyl-α-brom-propiophenon und 0,075 Mol Natriummethoxid in 150 ml wasserfreiem Äther, erhält man nach 24stündigem Mischen 2 g (45,5%) 1-*o*-Tolyl-1-methoxy

---

[21] S.F. Birch, R.A. Dean, F.A. Fidler und R.A. Lowry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1362 (1949).

[22] A.D. Cross, „Introduction to Practical Infrared Spectroscopy", ed. 1, Butterworth, London, 1960.

[23] T.I. Temnikova und L.A. Petrova, *Zhur. obshchei Khim.*, **21**, 677 (1951).

1,2-epoxipropan (XIIc). Sdp_1 63°, n_D^{20} 1,5038, λ_{max} in IR bei 1241 cm^{-1}.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178,2) *Ber.* : C 74,13 ; H 7,92
Gef. : C 74,31 ; H 8,20

Der Epoxiäther XIIc geht durch Behandlung mit 2% gasförmige Salzsäure enthaltendem Methanol in die dimere weiße, kristalline Verbindung XIVc über, welche bei 237° schmilzt.

$C_{22}H_{28}O_4$ (356,5) Mol. Gew. = 343,2
Ber. : C 74,13 ; H 7,92 ; OCH_3 17,45
Gef. : C 74,00 ; H 8,10 ; OCH_3 17,60

Die Reaktion zwischen Natriummethoxid und p-, m- *bzw.* o-*Methyl-α-brompropiophenon, in heterogenem System, nach der Methode Temnikova*[15]. 8,1 g (0,15 Mol) fein pulverisiertes Natriummethoxid welches aus im trockenen Vakuum verdampfter methanolischer Methoxidlösung erhalten wurde, wird in 100 ml trockenem Äther und beim Siedepunkt des Äthers suspendiert ; dazu wird tropfenweise 11,4 g (0,05 Mol) in 25 ml Äther gelöstes *p*-, *m*- bzw. *o*-Methyl-α-brompropiophenon gegeben. Weiter geht man wie vorher vor. Jedesmal bildet sich Epoxiäther (XIIa, b bzw. c) mehr oder weniger mit *p*-, *m*- bzw. *o*-Methylpropiophenon (XIIIa, b bzw. c) verunreinigt, wobei die Siedepunkte der beiden Verbindungstypen einander sehr nahe sind.

Die Brechungsindexe der Mischungen XIIa, b bzw. c + XIIIa, b, bzw. c fallen in die diesbezüglichen Werte der reinen Epoxiäther und Methylpropiophenone und verändern sich gleichzeitig bei verschiedenen Proben. Die IR-Spektren geben zwei Maxima, eines zwischen 1240 und 1255 cm^{-1}, welches für den Epoxidring charakteristisch ist, und eines bei 1690—95 cm^{-1}, welches mit der mit dem aromatischen Ring konjugierten Carbonylgruppe[22] zusammenhängt.

Wenn man die Gemische der Verbindungen XIIa, b bzw. c und XIIIa, b bzw. c mit 2% gasförmige Salzsäure enthaltendem Methanol behandelt, trennen sich die Dimeren XIVa, b bzw. c, deren Schmelzpunkte im Gemisch mit den aus den Epoxiäthern XIIa, b bzw. c erhaltenen Verbindungen keine Depressionen zeigen. Nach Abtrennung der Kristalle durch Filtration, wird die Lösung mit Natriumcarbonat neutralisiert, dann ausgeäthert, die ätherische Lösung auf Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel durch Destillation entfernt. Der im Kolben verbleibende Rest wird in wäßr. Alkohol gelöst und mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat behandelt. Die gebildeten Semicarbazone aus wäßr. Alkohol umkristallisiert, schmelzen bei 186—7°, Lit. für XIIIa 186,5—187°, bei 175°, Lit. für XIIIb 175—6° und bei 172—3°, Lit. für XIIIc 173°. Die Schmelzpunkte zeigen im Gemisch mit den reinen Semicarbazonen der *p*-, *m*- bzw. *o*-Methylpropiophenone keine Depression.

m- *und* o-*Methyl-α-methoxy-propiophenon* (*III, wenn* $X = CH_3$). Es wurde die bei *p*-Methyl-α-methoxy-propiophenon angewandte Methode benutzt.[4] Nach dieser wird das *m*- bzw. *o*-Tolyl-magnesiumbromid mit α-Methoxy-propionitril[14] (Sdp. 111—3°) behandelt, welches aus α-Chlor-ethyl-methyläther[24] (Sdp. 72—3°) durch Erwärmen mit Kupfer(I)-cyanid erhalten wurde. Das erhaltene Ketoimin wird durch Kochen mit Salzsäure hydrolysiert.

m-*Methyl-α-methoxy-propiophenon* : aus 9 g *m*-Brom-toluol, 1,4 g Magnesium und 4,5 g α-Methoxy-propionitril in 200 ml Äther erhält man 3,6 g (36%) Methoxyketon. Sdp_2 91,5—92°, n_D^{20} 1,5244, λ_{max} in IR bei 1700 cm^{-1}.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178,2) *Ber.* : C 74,13 ; H 7,92
Gef. : C 73,95 ; H 8,10

---

[24] H.R. Henze und J.T. Murchison, *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 4077 (1931) ; *Chem. Abstr.* **26**, 81 (1932).

Das aus wäßr. Alkohol umkristallisierte Semicarbazon schmilzt bei 171°.

$C_{12}H_{17}O_2N_3$ (235,3) *Ber.*: N 17,86
Gef.: N 18,01

o-*Methyl-α-methoxy-propiophenon*: aus 9 g *o*-Brom-toluol, 1,4 g Magnesium und 4,5 g α-Methoxy-propionitril in 200 ml Äther erhält man 2,5 g (25%) Methoxyketon. Sdp_2 86–7°, n_D^{20} 1,5206, λ_{max} in IR bei 1700 cm^{-1}.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178,2) *Ber.*: C 74,13; H ,92
Gef.: C 74,28; H 78,07

Das aus Alkohol umgelöste Semicarbazon schmilzt bei 147–147,5°.

$C_{12}H_{17}O_2N_3$ (235,3) *Ber.*: N 17,86
Gef.: N 17,95

1-p-, m- *und* o-*Tolyl-1-methoxy-aceton (XVa,b,c)*. Den Epoxiäthern XIIa, b bzw. c werden einige Tropfen einer ätherischen Lösung von trockenem Zinkchlorid, gemäß der von Temnikova und Mitarb. [25] bei der Isomerisierung der Epoxiäther benutzten Methode beigemengt.

Die Flüssigkeit erwärmt sich stark, und in einigen Sekunden findet die Isomerisierung statt. Das Reaktionsgemisch wird direkt destilliert ohne durch Waschen mit Wasser das Zinkchlorid zu beseitigen.

1-p-*Tolyl-1-methoxy-aceton* (*XVa*): Aus 4 g Epoxiäther XIIa erhält man 2,5 g (62,3%) XVa. Sdp_3 98–100°, n_D^{20} 1,5071, λ_{max} in IR bei 1730 cm^{-1}.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178,2) *Ber.*: C 74,13; H 7,92
Gef.: C 74,35; H 8,12

Das aus wäßr. Alkohol umgelöste Semicarbazon schmilzt bei 174,5°.

$C_{12}H_{17}O_2N_3$ (235,3) *Ber.*: N 17,86
Gef.: N 17,70

1-m-*Tolyl-1-methoxy-aceton* (*XVb*): aus 4 g Epoxiäther XIIb erhält man 3 g (75%) XVb. Sdp_1 79°, n_D^{20} 1,5074, λ_{max} in IR bei 1735 cm^{-1}.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178,2) *Ber.*: C 74,13; H 7,92
Gef.: C 74,30; H 8,01

Das aus wäßr. Alkohol umgelöste Semicarbazon schmilzt bei 158,5°.

$C_{12}H_{17}O_2N_3$ (235,3) *Ber.*: N 17,86
Gef.: N 17,93

1-o-*Tolyl-1-methoxy-aceton* (*XVc*): aus 1,5 g Epoxiäther XIIc erhält man 0,8 g (53,3%) XVc. Sdp_2 86–7°, n_D^{20} 1,5158, λ_{max} in IR bei 1735 cm^{-1}.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178,2) *Ber.*: C 74,13; H 7,92
Gef.: C 73,91; H 7,79

Das aus wäßr. Alkohol umgelöste Semicarbazon schmilzt bei 165°.

$C_{12}H_{17}O_2N_3$ (235,3) *Ber.*: N 17,86
Gef.; N 18,00

---

[25] T.I. TEMNIKOVA, A.K. PETRIAEVA und S.S. SKOROHODOV, *Zhur. obshchei Khim.*, **25**, **1575 (1955).**

*1-*p*-Tolyl-1-methoxy-propanol-2* (*XVI*). a) *Durch Reduktion des 1-*p*-Tolyl-1-methoxy-1,2-epoxipropans* (*XIIa*) *mit* $LiAlH_4$. 1,2 g (0,033 Mol) $LiAlH_4$ wird in 25 ml wasserfreiem Äther suspendiert, auf 0° gekühlt und tropfenweise werden 2,5 g (0,014 Mol) in 10 ml Äther gelöstes XIIa beigemengt. Nach zwei Std. dauerndem Rückfluß des Reaktionsgemisches wird dieses abgekühlt und mit gesättigter Ammoniumchloridlösung behandelt. Die ätherische Schicht wird durch Dekantieren entfernt, der Niederschlag wird durch einen Büchner-Trichter filtriert und mit Äther gewaschen; die ätherische Lösung wird mit Na_2SO_4 getrocknet und nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 2 g (80%), Sdp$_1$ 86°, n_D^{20} 1,5098. Aus dem IR-Spektrum ist das für den Epoxidring charakteristische Maximum von 1245 cm^{-1} verschwunden, und ein anderes breites Maximum ist bei 3450 cm^{-1} erschienen. Dieses ist für die Hydroxylgruppe charakteristisch.[22]

$C_{11}H_{16}O_2$ (180,2) *Ber.*: C 73,29; H 8,94
Gef.: C 73,52; H 9,13

b) *Durch Reduktion des 1-*p*-Tolyl-1-methoxy-acetons* (*XVa*) *mit* $LiAlH_4$. Es wird wie bei der Reduktion des Epoxiäthers XIIa vorgegangen. Aus 2 g (0,011 Mol) Methoxyketon wird durch Reduktion mit 1 g (0,027 Mol) $LiAlH_4$, 1 g (50%) Produkt XVI erhalten. Sdp$_1$ 86–7°, n_D^{20} 1,5096, λ_{max} in IR bei 3450 cm^{-1}. Es verschwindet das Maximum von 1730 cm^{-1}, welches der aliphatischen Carbonylgruppe angehört.

$C_{11}H_{16}O_2$ (180,2) *Ber.*: C 73,29; H 8,94
Gef.: C 73,01; H 8,81

Verwandlung der Verbindung XVI in α-*p*-*Tolyl-propionaldehyd* (*XVII*). 1 g (0,0055 Mol) 1-*p*-Tolyl-1-methoxy-propanol-2 (XVI) wird mit 10 ml 33% Salzsäure 30 Min. lang gekocht, gemäß der Methode von Tiffeneau[26] für die Umlagerung der α-Diole und deren Derivate. Nach Abkühlung wird das erhaltene, stark nach Menthol riechende Aldehyd mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung wird mit Na_2SO_4 getrocknet und nach Entfernung des Äthers wird der Rest mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat behandelt. Das aus Alkohol umgelöste Semicarbazon des Aldehyds XVII schmilzt bei 159°. Lit. 159–60°. $C_{11}H_{15}ON_3$ (205,3) *Ber.*: N 20,47; *Gef.*: N 20,70.

POLAROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG

Die Reaktion zwischen *m*- bzw. *o*-Methyl-α-brom-propiophenonen und Natriummethoxid in homogenem System wurde auf Grund einer in einer früheren Arbeit beschriebenen Methode[4] ausgeführt, indem mit 0,001 Mol Reagenzien in 25 ml Methanol bei 25° gearbeitet wurde. Nach Beendung der Reaktion, wurde das Gemisch eine Std. lang in Gegenwart von katalytischer Menge von Methoxid refluxiert, um den Epoxiäther zu ketalisieren und so das Interferieren des Polarogramms von α-Methoxy-methylpropiophenon mit dem Hydrolysenprodukt des Epoxiäthers, welches sich in der Grundlösung unter der Einwirkung von Natriumhydroxid bilden könnte, zu vermeiden. Die Lösungen wurden auf 50 ml verdünnt. Zu 10 ml dieser Lösung wurden 2 ml 0,1 n NaOH und 0,05 ml 1% Gelatine gegeben. Die Polarogramme wurden nach Entfernung des Sauerstoffs, mit Hilfe eines inerten Gases, registriert. Die Konzentrationen in *m*- bzw. *o*-Methyl-α-methoxy-propiophenon wurden im Vergleich zu den Höhen der Reduktionsstufen der auf unabhängigem Wege erhaltenen Bezugsverbindungen ausgerechnet.

m-Methyl-α-methoxy-propiophenon entsteht in einem Verhältnis von 3%, und *o*-Methyl-α-metohxy-propiophenon von 12%.

Der Nachweis der α-Methoxy-propiophenone aus den Reaktionsprodukten wurde in derselben Standardlösung ausgeführt. Die Polarogramme stimmten genau mit denen der Bezugsverbindungen überein.

---

[26] M. Tiffeneau, *Compt. rend.*, 146, 31 (1908).

Die Höhe der Reduktionsstufe wächst durch Hinzufügen der Bezugsverbindung, ohne daß die kleinste Deformation des Kurvenverlaufs zu bemerken wäre.

Der Nachweis der *p*-, *m*- und *o*-Methyl-propiophenone auf polarographischem Wege, wurde auf dieselbe Weise durchgeführt.

VERFOLGUNG DER REAKTIONSKINETIK AUF POLAROGRAPHISCHEM WEGE

Die polarographische Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen wurde in der polarographischen Zelle mit Doppelwänden durchgeführt, die in Abb. 4 veranschaulicht ist.

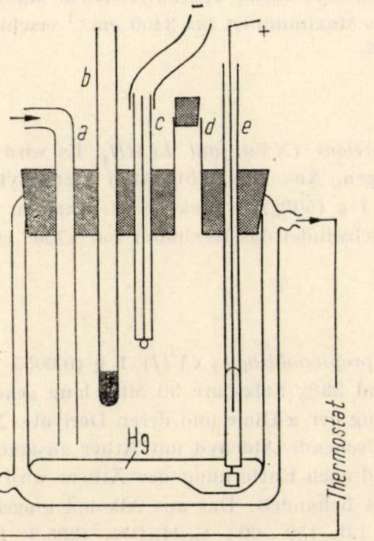


Abb. 4. Die bei kinetischen Bestimmungen benützte polarographische Zelle: *a*, Durchleitungsrohr für inertes Gas; *b*, Thermometer; *c*, Quecksilber-Tropfelektrode; *d*, Lüftungsöffnung des inerten Gases, welche gleichzeitig auch für die Einführung des Bromketons dient; *e*, Platinkontakt zur Quecksilberanode.

Arbeitsmethode: In die polarographische Zelle wurden etwa 30 ml methanolische Natriummethoxidlösung 0,1—0,2 n eingeführt. Zur Entfernung des Sauerstoffs aus der Lösung wurde Methangas durchgeleitet, welches durch $KMnO_4$, H_2SO_4 und Silicagel geführt wurde. Nach Thermostatierung der Lösung wurden in die Zelle 0,5 ml Methanollösung von *p*-Methyl-α-brom-propiophenon, deren Konzentration 0,1—0,2 Mol/l betrug durch die Röhre *d* eingeführt. Vorangehend wurde aus der Bromketonlösung ebenfalls der Sauerstoff durch Durchperlung von inertem Gas entfernt. Um die Lösung weiter zu homogenisieren, wurde einige Sek. lang Methangas durchgeperlt, dann wurde das Sinken des Diffusionsstroms (proportionell mit der Konzentration des Bromketons) in der Zeit registriert, wobei das Potential der Kathode auf einem konstanten Wert zwischen 0,7—1 V gehalten wurde. Die Registrierung der Kurve wurde automatisch mit einem Radelkisz-Polarographen Typ OH 101, mit Empfindlichkeit von $0{,}6-1{,}5 \cdot 10^{-7}$ A/mm ausgeführt.

Nach Erhalten der kinetischen Kurve wurde die Konzentration des Methoxids (praktisch zur Zeit der Reaktion konstant) durch Titration einer Probe von 10 ml mit 0,1 n Salzsäure durchgeführt. Die Ergebnisse einer Reihe von Bestimmungen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Die Ergebnisse der kinetischen-polarographischen Messungen, bezüglich auf *p*-Methyl-α-brom-propiophenon

Konz. des Bromketons Mol/l	Konz. CH_3ONa in CH_3OH Mol/l	Temp. °C	$k \cdot 10^2$	Mittelwert $k \cdot 10^2$
0,0015—0,003	0,1278	18,00	3,16	3,16
	0,1068	22,50	4,83	
	0,1385		4,74	4,74
	0,1635		4,66	
	0,1365	25,95	7,03	
	0,1421		7,23	7,13
	0,1258	29,90	10,38	
	0,1312		10,28	10,33

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

La REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou **abonnements**) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** — Tirana ■ R.D. ALLEMANDE **Deutscher Buch-Exp. und –Import,** GmbH Leninstrasse 16–701 Leipzig ■ R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner,** POB 68 – 34 Munich ; **W. E. Saarbach,** POB 1510 —6, Cologne ■ **AUTRICHE, Globus Buchvertrieb,** Selzgries 16— Vienne XX ■ BELGIQUE, **Du Monde Entier,** 5, Place St.-Jean — Bruxelles ■ R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan – Sofia ■ R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 – Pékin ■ R. P. D. CORÉENNE, **Chulphanmul** – Pyong-Yang ■ CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48 San Pedro — La Havane ■ ESPAGNE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 – Barcelone ■ ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE, **Fam Book Service,** 69 Fifth Avenue Suite 8 F – New York 10003, N.Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave., St. Louis, Missouri 63105 ■ FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 – Helsinki ■ FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur – Paris 2 ■ GRANDE-BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough, Northants ■ HONGRIE, **Kultura,** POB 149 – Budapest 62 ■ ISRAËL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street – Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street – Tel-Aviv ■ ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 – Rome ■ JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku – Tokyo ■ R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ■ NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 – Oslo ■ PAYS-BAS, **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 – Amsterdam ■ POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 — Varsovie ■ PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade — Lisabone ■ SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgatan 2 – Stockholm 16 ■ SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 – Zurich ■ TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 – Prague I ■ U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou – G-200 ■ R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 — Hanoï ■ R. S. F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 — Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misca — Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 – Belgrade.

Une livraison prompte vous sera assurée.

NOUS VOUS PRIONS DE RENOUVELER VOTRE ABONNEMENT POUR L'ANNÉE 1968

ORSZÁGOS SZAKKÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

La REVUE ROUMAINE DE CHIMIE paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou **abonnements**) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134–135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ALBANIE, **Ndermarja Shetnore e Botimeve** — Tirana ■ R.D. ALLEMANDE **Deutscher Buch-Exp und -Import**, GmbH Leninstrasse 16–701 Leipzig ■ R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner**, POB 68 — 34 Munich ; **W. E. Saarbach**, POB 1510 — 5 Cologne ■ **AUTRICHE**, **Globus Buchvertrieb**, Salzgries 16 — Vienne XX ■ BELGIQUE, **Du Monde Entier**, 5, Place St. Jean — Bruxelles ■ R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos**, 1, rue Tzar Assen — Sofia ■ R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian**, POB 88 — Pékin ■ R. P. D. CORÉENNE, **Chulpanmul** — Pyong-Yang ■ CUBA, **Cubartimpex**, Calle Ermita 48 San Pedro — La Havane ■ ESPAGNE, **Libreria Herder**, Calle de Balmes 26 — Barcelone ■ ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE, **Fam Book Service**, 69 Fifth Avenue Suite 8 F — New York 10003, N.Y. ; **Continental Publications**, 111, South Meramec Ave., St. Louis, Missouri 63105 ■ FINLANDE, **Akateeminen Kirjakauppa**, POB 128 — Helsinki ■ FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne**, 111, Rue Réaumur — Paris 2 ■ GRANDE-BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd**, Denington Industrial Estate, Wellingborough, Northants ■ HONGRIE, **Kultura**, POB 149 — Budapest 62 ■ ISRAEL, **Haifapac Ltd**, 11 Arlosoroff Street — Haifa ; **Lepac**, 15 Rambam Street — Tel-Aviv ■ ITALIE, **Sa. Co. Lib. Ri. Export-Import**, Piazza Margana 33 — Rome ■ JAPON, **Nauka Ltd**, 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku — Tokyo ■ R. P. MONGOLE, **Mongolgoskniggotorg**, Ulan Bator ■ NORVÈGE, **Norsk Bogimport**, POB 3267 — Oslo ■ PAYS-BAS, **Meulenhoff**, Beulingstraat 2 — Amsterdam ■ POLOGNE, **Ruch**, ul. Wilcza 46 — Varsovie ■ PORTUGAL, **Livraria Buchholz**, Avda. Liberdade — Lisbonne ■ SUÈDE, **D. C. Fritze**, Fredgatan 2 — Stockholm 16 ■ SUISSE, **Pinkus & Co**, Froschaugasse 7 — Zurich ■ TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia**, Ve Smeckach 30 — Prague 1 ■ U.R.S.S., **Mejdunarodnaia Kniga**, Moscou — G-200 ■ R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khau Sach Bao**, Hai Ba Trung 32 — Hanoi ■ R. S. F. de YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga**, Terazije 27 — Belgrade ; **Forum**, Vojvode Misica — Novisad ; **Prosveta**, Terazije 16/I — Belgrade.

Une livraison prompte vous sera assurée.

NOUS VOUS PRIONS DE RENOUVELER VOTRE ABONNEMENT POUR L'ANNÉE 1968

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles de chimie en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1967 NOV 2 8

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală** (Traité de biochimie végétale), Ire partie, Fitochimie, Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei; IIe vol., 1965, 1262 p. + 1 pl., 56 lei; IIIe vol., 1966, 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

À PARAÎTRE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală** (Traité de biochimie végétale), Ire partie, Fitochimei IVe vol.

I. P. „Informatia" – c. 5682

43426

Lei 12

F 1103

R

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Vegy

REFERALVA

TOME 12
N° 11
Novembre 1967

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim.

12, 1277–1388 (1967), Bucarest

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C. D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Rédacteurs en chef adjoints :

A. T. BALABAN et V. E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Pr G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU

La Revue Roumaine de Chimie paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 12, N° 11 Novembre 1967

Page

I. G. MURGULESCU et D. TOPOR, Électromigration dans les nitrates alcalins fondus 1279–1284

ȘTEFANIA ZUCA and LAURA IONESCU-VASU, Electrical conductance of binary mixtures of molten salts with common cation 1285–1293

T. CHIRULESCU and E. SEGAL, Gas chemisorption on ferromagnetic powder. II. Hydrogen, oxygen, ferrite systems 1295–1298

R. OLINESCU, E. THOMAS, AL. CRISTEA and CL. NICOLAU, The action of 2-methyl-1,4-naphthoquinone natrium bisulphite on haemoglobin-methaemoglobin equilibrium. I. Oxygen and glucose consumption 1299–1305

R. OLINESCU, E. THOMAS, AL. CRISTEA and CL. NICOLAU, The action of 2-methyl-1,4-naphthoquinone natrium bisulphite on haemoglobin-methaemoglobin equilibrium. II. The modifications of methaemoglobin level 1307–1310

R. OLINESCU, E. THOMAS, AL. CRISTEA and CL. NICOLAU, The action of 2-methyl-1,4-naphthoquinone natrium bisulphite on haemoglobin-methaemoglobin equilibrium. III. The evolution of lactic acid and pyruvic acid 1311–1314

AL. CRISTEA, R. OLINESCU, E. THOMAS and CL. NICOLAU, The action of 2-methyl-1,4-naphthoquinone natrium bisulphite on haemoglobin-methaemoglobin equilibrium. IV. Qualitative analysis of kinetic equations 1315–1329

AL. CRISTEA, R. OLINESCU, E. THOMAS and CL. NICOLAU, The action of 2-methyl-1,4-naphthoquinone natrium bisulphite on haemoglobin-methaemoglobin equilibrium. V. The specification of the kinetic scheme by numerical calculation of the rate constants using the CIFA-4 digital computer 1331–1338

RALUCA RIPAN et AL. ȘUTEU, L'utilisation des hétéropolycombinaisons comme échangeurs d'électrons. I. L'utilisation du phosphomolybdovanadate de quinine comme échangeur d'électrons 1339–1345

ILEANA LUKÁCS, CONSTANȚA STRUSIEVICI et CANDIN LITEANU, Sur les vanadates. XII. Composés de la famille $K_xV_x^{IV}V_{2-x}^{V}O_5$ $(0 < x \leqslant 1)$ (Note préliminaire) 1347–1351

v. Roumaine Chim. 12, 1277–1388 (1967), Bucarest

Page

M. M. MARCU and M. DIMA, Coordination polymers. I. Coordination polymerization (polycoordination) of terephthalic bis-thiosemicarbazone with Hg(II) and Cd(II) 1353–1358

E. ANGELESCU and MINODORA RADU, Relationship between the electrical conductivity and the dispersion degree of lyophilic colloids. IX. 0.2 M sodium stearate, oleate and elaidate in the presence of aliphatic alcohols with linear chain 1359–1365

D. RĂILEANU, VIOLETA DANIEL, ELENA MOŞANU and C. D. NENITZESCU, Oxidative dimerization of indoxyl enamines to 2,2′-biindolyl derivatives 1367–1380

F. KEREK, R. BACALOGLU und G. OSTROGOVICH, Das System Ammoniumnitrat — Guanidiniumnitrat — Wasser. Berechnung der optimalen Kristallisationsbedingungen einer der Salzkomponenten 1381–1388

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 1279–1284 (1967)

GOS MŰSZAKI KÖNYV

ÉLECTROMIGRATION DANS LES NITRATES ALCALINS FONDUS

I. G. MURGULESCU et D. TOPOR
Institut de Chimie Physique de l'Académie, Bucarest, str. Galaţi, 31

Reçu le 3 juin 1967

Les mobilités des ions alcalins Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ et Cs^+ ont été déterminées dans les nitrates de sodium, potassium, rubidium et césium fondus à la température de 450°. On a mis en évidence que la mobilité du cation propre du nitrate alcalin représente une valeur autour de laquelle sont groupées les valeurs des mobilités des cations alcalins «étrangers». Le groupement plus serré des mobilités dans les nitrates de sodium et césium par rapport à ceux de potassium et rubidium est le résultat d'un volume libre plus grand existant dans les premiers nitrates fondus où la prédominance des interactions cationiques conduit à un meilleur rapprochement des mobilités cationiques.

L'étude de la migration ionique dans un champ électrique établi dans les sels fondus constitue un moyen direct et efficace permettant d'obtenir les mobilités ioniques dans des liquides dont la structure n'est pas encore suffisamment connue. La méthode indirecte, qui emploie pour le calcul des mobilités ioniques les données sur la conductivité électrique et les nombres de transport, ne fournit que les valeurs relatives de ces grandeurs dans le cas des mélanges de sels fondus ; dans le cas des sels purs elle n'a pas une explication acceptable[1].

La détermination expérimentale des mobilités des ions peut être faite en examinant la migration électrique des ions d'un sel fondu qu'imbibe une bande d'asbeste, ou une masse poreuse (verre, alumine frittée), ou encore un diaphragme poreux contenu dans un tube de section et de longueur convenablement choisies. [2–5] La méthode utilisant les isotopes radioactifs ou stables permet de déterminer les mobilités des espèces ioniques dans les sels fondus purs. [3,6,7]

[1] C. Sinistri, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1 600 (1962) ; *Ricerca sci.*, **2**, 492 (1962).

[2] J. Périé, Thèse, Université de Paris, 1965.

[3] E. P. Honig, Thèse, Université d'Amsterdam, 1964.

[4] A. Berlin, F. Menes, S. Forcheri et C. Monfrini, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2505 (1963).

[5] I. G. Murgulescu et D. Topor, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 815 (1964).

[6] S. Forcheri et C. Monfrini, *J. Phys, Chem.*, **67**, 1566 (1963).

[7] F. Lantelme, Thèse, Université de Paris, 1965.

Dans le présent travail on donne les résultats fournis par l'électromigration des ions alcalins dans les nitrates alcalins fondus.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

La méthode expérimentale appliquée est celle décrite dans [5] à laquelle nous avons apporté quelques améliorations. La cellule, horizontalement placée, est fixée par des pinces spéciales (fig. 1). On y remarque la présence d'une paire supplémentaire d'électrodes *2*, introduites aux extrémités du diaphragme poreux et qui permet de mesurer la chute de potentiel le long de celui-ci. Ainsi, on peut mesurer la différence de potentiel au moyen du voltmètre *3* (classe 0,2) de 500 ohm/V, en appuyant brièvement sur le contact *4*. La résistance variable *R* permet d'établir une intensité du courant électrique de 20 à 40 mA.

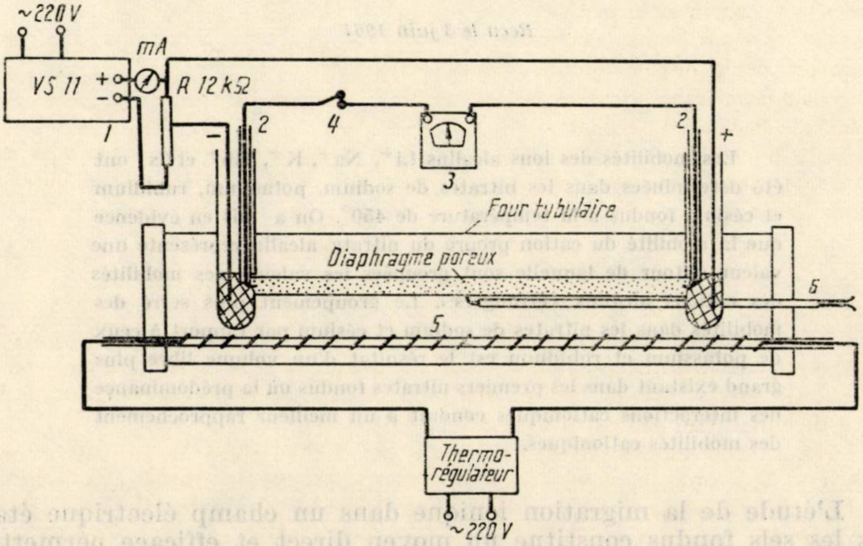


Fig. 1. — Schéma de l'installation.

La fixation précise de la position de la surface de séparation entre les deux nitrates alcalins à la limite du compartiment anodique a imposé l'emploi d'un four tubulaire en quartz permettant l'observation visuelle du diaphragme poreux. Le chauffage était fait au moyen de quatre résistances *5* — dont une seule est montrée sur la figure — parcourues par un courant automatiquement réglé pour maintenir la température à 450°, température que nous avons adoptée pour toutes nos déterminations. Dans ces conditions, une différence d'environ 50 deg est maintenue entre la température à l'intérieur de la cellule et celle mesurée par le thermocouple *6* en Pt-PtRh ; c'est pourquoi il faut mesurer, avant chaque détermination, la température de la cellule vide, pour en déduire la température à surveiller au thermocouple *6* pendant l'expérience. Avec des variations ne dépassant pas ± 0,05 mV au thermocouple *6*, la température était maintenue à 450 ± 5°.

La migration sous l'action du champ électrique d'un cation alcalin durant un intervalle de temps donné est déterminée en mesurant son déplacement dans le nitrate fondu qui remplit le diaphragme poreux. Le cation alcalin, mis initialement dans le compartiment anodique, avance à travers le diaphragme, vers la cathode. Après le refroidissement, le contenu du diaphragme est divisé en plusieurs portions par des lavages successifs dans de l'eau chaude. La longueur d'une portion prélevée entre deux lavages successifs est mesurée au moyen d'une règle gradée munie d'un vernier à la précision de 0,01 cm. La teneur en cations des portions est déterminée par la photométrie à flamme. La distribution des cations le long du diaphragme permet de déterminer la distance parcourue par le cation considéré sous l'action du champ électrique, dans l'intervalle de temps donné. La figure 2 donne un exemple de la distribution des cations le long du diaphragme dans le cas de la migration de l'ion Na^+ dans le nitrate de potassium fondu ; il en résulte de cette représentation graphique que le déplacement de l'ion Na^+ est de 2,9cm.

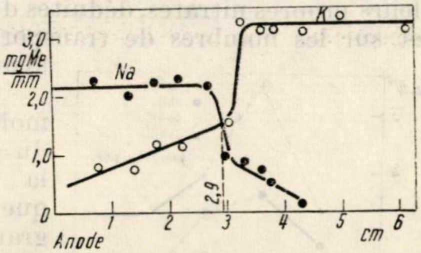


Fig. 2. — Distribution des ions Na^+ et K^+ le long du diaphragme.

Toutes les substances employées étaient bien séchées avant d'être introduites dans la cellule.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les données expérimentales sur les déplacements *d* des cations fournissent les mobilités respectives au moyen de la relation $u = d/t\Delta V$, où *t* est le temps durant lequel les ions se déplacent sous l'influence de la chute de potentiel ΔV appliquée à la cellule.

Dans nos expériences, les champs électriques appliqués étaient d'environ 1 V/cm, la durée de l'électromigration étant de 1 à 2 heures.

Dans le tableau 1, on trouve les mobilités des ions de Na^+, K^+, Rb^+ et Cs^+ dans les nitrates de sodium, potassium, rubidium et césium fondus. Ces données, ainsi que celles obtenues auparavant pour l'électromigration

Tableau 1

Mobilités des ions alcalins dans les nitrates alcalins fondus
(Température de travail 450°)

Ion qui se déplace Me^+	Nitrate fondu dans lequel se déplace Me^+	Mobilité du Me^+ cm^2s^{-1}. 10^4
Na^+	KNO_3	3,62
	$RbNO_3$	1,61
	$CsNO_3$	1,36
K^+	$NaNO_3$	3,94
	$RbNO_3$	2,60
	$CsNO_3$	1,12
Rb^+	$NaNO_3$	3,30
	KNO_3	2,13
	$CsNO_3$	1,43
Cs^+	$NaNO_3$	3,28
	KNO_3	1,97
	$RbNO_3$	1,12

de l'ion de Li^{+5} sont mises en évidence sur le graphique de la figure 3. En outre, sur ce graphique on trouve les mobilités des ions alcalins dans leurs propres nitrates, déduites des données sur la conductivité électrique[8] et sur les nombres de transport[9] par la relation $u_+ = \Lambda t_+/F$, où les symboles ont leurs significations habituelles.

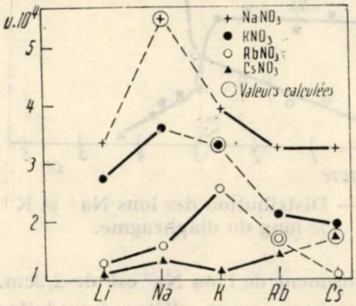


Fig. 3. — Mobilités dans les nitrates alcalins.

Dans le nitrate de sodium fondu les mobilités des cations, à l'exception de celle du cation propre, sont groupées autour de la valeur $3{,}5 \cdot 10^{-4}cm^2s^{-1}$; on remarque que c'est l'ion K^+ qui a la mobilité la plus grande et les ions Rb^+ et Cs^+ la mobilité la plus petite.

Dans le nitrate de potassium fondu, les mobilités des autres cations alcalins ne sont plus groupées, mais on remarque en outre que le Na^+ possède la plus grande mobilité, tandis que les mobilités des ions Rb^+ et Cs^+ sont les plus petites.

Dans le nitrate de rubidium fondu, les mobilités des autres ions alcalins sont voisines de celle de l'ion Rb^+, à l'exception de l'ion K^+ dont la mobilité est supérieure à celles de tous les autres ions alcalins.

Enfin, dans le nitrate de césium fondu, les mobilités encore plus fortement groupées autour de la valeur de $1{,}25.10^{-4}$ cm^2s^{-1} sont toutes légèrement inférieures à celle de l'ion alcalin propre.

On remarque donc les comportements généraux suivants :

a. la mobilité du cation propre du nitrate alcalin fondu possède une valeur autour de laquelle sont groupées les valeurs des mobilités des autres cations alcalins « étrangers ». Cette affirmation est surtout illustrée dans le cas des nitrates de sodium (à condition d'accepter une valeur plus petite pour la mobilité du cation propre — par exemple, dans le travail[6] la mobilité du Na^+ dans $NaNO_3$ à 350° trouvée expérimentalement a été de $3{,}87 \cdot 10^{-4}cm^2s^{-1}$, tandis que la valeur calculée est de $4{,}53 \cdot 10^{-4}cm^2s^{-1}$) ainsi que dans le cas du nitrate de césium ; dans le cas des nitrates de potassium et de rubidium le groupement de ces valeurs est moins serré. C'est ce que montre bien la figure 4 ;

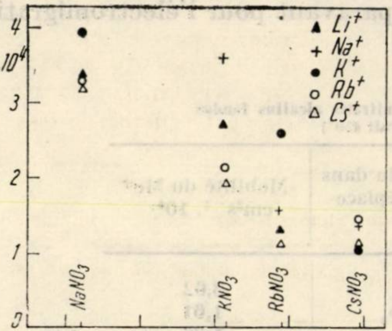


Fig. 4. — Groupement des mobilités.

b. dans le cas des paires de nitrates dont les cations ont des dimensions voisines, la mobilité de l'ion propre (plus grand) est légèrement inférieure à celle de l'ion « étranger » (plus petit). Cette constatation se trouve confirmée par les paires Na^+ dans le KNO_3 fondu (r_{Na^+} = 0,95 Å et r_{K^+} = 1,33 Å), K^+ dans le $RbNO_3$ (r_{Rb^+} = 1,48 Å) et même dans le Rb^+, dans le $CsNO_3$ (r_{Cs^+} = 1,69 Å)[10]; remarquons que, dans ce dernier cas la plus grande mobilité de l'ion Rb^+ est celle mesurée dans le nitrate de césium, bien qu'elle soit un peu moindre que la mobilité calculée du Cs^+ dans le $CsNO_3$ fondu.

---

[8] G. J. Janz, F. W. Dampier et K. P. Lorenz, «Molten Salts — Electrical Conductivity, Density and Viscosity Data », N.B.S., 1966.

[9] F. R. Duke et B. B. Owens, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 467 (1958) ; I. G. Murgulescu et D. Topor, données non encore publiées.

Les valeurs des mobilités des cations « étrangers » semblent donc se rapprocher de la valeur de la mobilité du cation propre du nitrate où a lieu la migration de ces cations.

Si dans les solutions aqueuses d'électrolytes les ions évoluent indépendamment, par suite des interactions presque inexistantes entre eux, dans les sels fondus, où les interactions ioniques sont très fortes, ce sont celles-ci qui déterminent le caractère de la migration dans ces liquides. Dans les expériences décrites dans le présent travail, les cations, se déplaçant sous l'action du champ électrique vers la cathode, subiront des interactions avec les ions NO_3^-, ainsi qu'avec les cations du milieu. La mobilité du cation propre est définie par les interactions spécifiques présentes dans le nitrate alcalin pur fondu. La présence du cation « étranger » se manifeste par la prépondérance des interactions cationiques qui, cette fois-ci, déterminent la mobilité de ceux-ci. Des interactions à échange réciproque des quantités de mouvement conduiraient, statistiquement, à l'uniformisation des vitesses de migration des deux cations engagés. Lorsqu'il s'agit de cations de dimensions voisines, comme dans le cas des paires mentionnées à l'observation (*b*), le cation « étranger », s'il est légèrement plus petit, gardera encore, après l'interaction, un surplus de vitesse qui se manifeste par une mobilité légèrement supérieure à celle du cation propre du nitrate où il se déplace.

L'existence d'un volume libre plus grand où les cations se déplacent offre plus de chance aux interactions cationiques de se produire. A la température de 450°, à l'accroissement du volume dû à la fusion des cristaux de nitrates alcalins, il faut ajouter l'expansion thermique. Le tableau 2 donne les variations de volume dues à la fusion, aussi bien

Tableau 2

Variation du volume des nitrates alcalins fondus

Nitrate fondu	v/v_s(*a*) %	Expansion à 450° (*b*) %
$NaNO_3$	10,7	4,94
KNO_3	3,32	5,93
$RbNO_3$	−0,23	7,75
$CsNO_3$	12,1	1,50

a. Les valeurs sont données aux points de fusion et sont empruntées à A.R Ubbelohde, *Rev. Roumaine Chim.*, 7, 624 (1962). *b*. Valeurs calculées au moyen de données des tables de G. J. Janz, F. W. Dampier et K. P. Lorenz, « Molten Salts — Electrical Conductivity, Density and Viscosity Data », N.B.S., 1966.

---

[10] L. PAULING, « The Nature of the Chemical Bond », Cornell University Press, Ithaca 1960 (pour les rayons ioniques).

qu'à la dilatation thermique, correspondante à chaque nitrate alcalin. Il faut remarquer que la plus grande augmentation de volume est observée dans les nitrates fondus de sodium et de césium, dont les mobilités sont le plus étroitement groupées autour de la mobilité du cation alcalin propre. Quant aux nitrates de potassium et rubidium qui montrent la plus petite variation de volume due à la fusion, les interactions sont fortement entravées de sorte que les mobilités ont un groupement plus large. Dans ces cas, les cations « étrangers » semblent garder les mêmes mobilités que dans leurs propres nitrates purs, où elles ne sont définies que par les interactions cation-anion.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1285 – 1293 (1967)

ELECTRICAL CONDUCTANCE OF BINARY MIXTURES OF MOLTEN SALTS WITH COMMON CATION

ŞTEFANIA ZUCA and LAURA IONESCU-VASU

Institute of Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, str. Galaţi 31

Received June 3, 1967

The electrical conductance and density for the following binary systems with common cation: Na(Cl-Br); Na(Br-I); Na(Cl-I); K(Cl-Br); K(Br-I), are reported for a temperature range of about 200° above the melting point. Molar volume isotherms are approximately additive for these systems, while conductance isotherms present negative deviations from additivity. These deviations increase when the difference between the size and the polarizability of the uncommon ions of the systems increases. Therefore the deviations depend on the same parameters that determine the increase in the ionic interactions.

In recent years, the electrical conductance of the molten salts mixtures has been more and more used as a method of structural investigations. The developments in this field have been the subject of fairly recent articles. [1, 2] It is, however, to be remarked that most of these conductance studies refer to the binary mixtures with common anion.

In order to examine the nature of binary mixtures with common cation we started a systematic investigation of these mixtures. The present communication reports the results concerning the conductance and density of the following systems : Na(Cl-I) ; Na(Cl-Br), Na(Br-I), K(Cl-Br), K(Br-I).

EXPERIMENTAL

The experimental assembly for conductance measurement has been described in our previous work. [3] This assembly permited to determine the resistance with a precision of ±0.1%. A silica capillary cell U-shaped was used.[3] When necessary, an argon or halogenated acid gas could be passed through the melt, inside the cell. The diameter and the length of the

---

[1] M. Blander, "Molten Salt Chemistry", Interscience Publishers, J. Wiley and Sons, New York, London, Sydney, 1964.

[2] G. J. Janz, C. Solomons and H. G. Gardner, *Chem. Rev.*, **58**, 46 (1958).

[3] I. G. Murgulescu and S. Zuca, *Rev. Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 227 (1959).

silica capillary tube were chosen so that the cell constant was of 300–700 cm^{-1}. Density was measured with a precision of 0.1% by a hydrostatic method adjusted to avoid the errors due to the condensing vapours on the suspension wire and to assure an inert gas atmosphere during the run.[3] All chemicals used for experiment were Merck *p.a.* reagents pre-dried for 24 h at 150°. In order to eliminate the humidity traces, the salts were melted by a special technique previously described in literature.[4] First they were heated close to the melting point in vacuum and argon atmosphere, alternately; after melting a dried suitable halogenated acid was bubbled through the melt. During all the measurements, the molten salts were kept in an atmosphere of thoroughly dried argon gas.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The specific conductance of various salts and mixtures of the systems was measured, in general, in a temperature range of about 200° above the melting point. Figure 1 shows our data on the six pure salts and their comparison with the most recent reported data.[5] Generally the agreement is very good for potassium halides where the differences are not higher than 0.2% for KCl and KI and 0.6% for KBr. The sodium halides show much higher differences reaching 7% for NaBr. It is to be mentioned that specific conductance of sodium halides was obtained with different salt melts, purified by various method, as well as, with different cell types.

Densities of pure salts and of their mixtures were measured as function of temperature, usually in the same temperature range as for the specific conductance. For the pure salts the agreement with recent reported data,[5] is very good; the differences do not exceed ± 0.1%.

Density and conductance of pure salts as well as of their investigated mixtures are very accurately represented, from a few degrees above the melting point to the highest temperature at which measurements were made, by the following equations:

$$d = a - bt \tag{1}$$

$$\lambda = A\, e^{-E_\lambda/RT} \tag{2}$$

Where d, is the density (g/cm^3), λ is the equivalent conductance ($ohm^{-1}\, cm^2$), t and T are the temperature in Celsius and Kelvin degrees, respectively, E_λ the activation energy of electrical conductance (cal/mol) and a,b and A are constants for any given salt or mixture. Numerical values of the constants a,b, A, E_λ of all studied systems were derived by the method of least squares and are listed in tables 1–5 along with the applicable temperature range. These equations were used for the subsequent calculations.

---

[4] A. Gruen and McBeth, *J. Inorg. Chem.*, **9**, 290 (1959)

[5] G. J. Janz, F. W. Dampier and P. K. Lorenz, "Molten Salts: Electrical Conductance, Density and Viscosity Data". Technical Report Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, 1966.

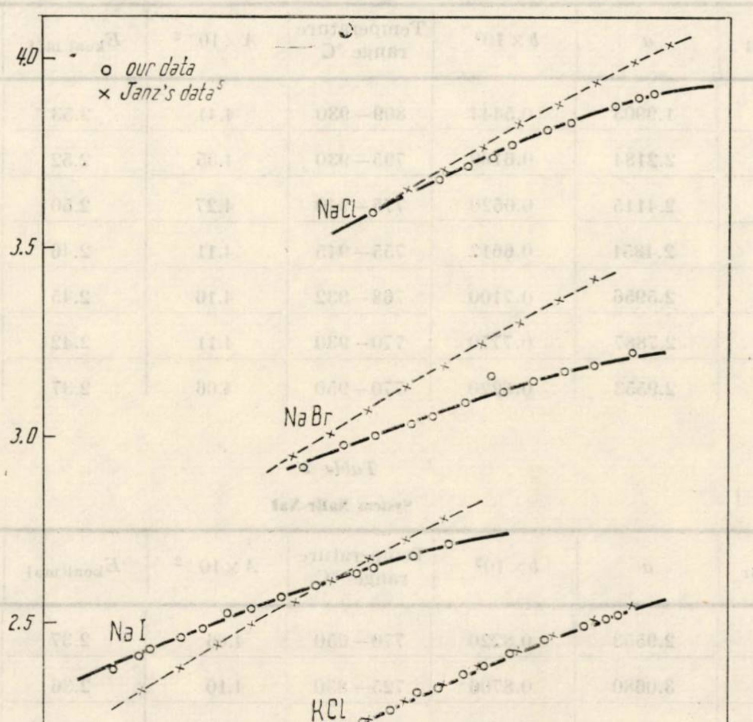

o our data
× Janz's data5
NaCl
NaBr
NaI
KCl
KBr
KI
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
χ ohm⁻¹cm²
700
800
900
1000
t°

Fig. 1

Table 1

System NaCl-NaBr

X_{NaCl}	a	$b \times 10^3$	Temperature range °C	$A \times 10^{-2}$	$E_{kcal/mol}$	Temperature range °C
1	1.9903	0.5444	809−930	4.41	2.53	807−950
0.8	2.2184	0.6189	795−930	4.35	2.52	800−950
0.6	2.4115	0.6620	775−940	4.27	2.50	783−955
0.5	2.4851	0.6612	755−945	4.11	2.46	770−950
0.4	2.5956	0.7100	768−932	4.16	2.45	765−950
0.2	2.7887	0.7770	770−930	4.11	2.42	807−950
0	2.9553	0.8220	770−950	4.06	2.37	770−950

Table 2

System NaBr-NaI

X_{NaBr}	a	$b \times 10^3$	Temperature range °C	$A \times 10^{-2}$	$E_{kcal/mol}$	Temperature range °C
1	2.9553	0.8220	770−950	4.06	2.37	770−950
0.8	3.0680	0.8706	725−850	4.10	2.36	734−854
0.6	3.1407	0.8787	680−850	4.155	2.35	718−860
0.4	3.2061	0.8829	675−865	4.27	2.35	690−854
0.2	3.2933	0.9193	725−850	4.34	2.32	708−851
0	3.3578	0.9392	680−850	4.47	2.30	670−880

Table 3

System NaCl-NaI

X_{NaCl}	a	$b \times 10^3$	Temperature range °C	$A \times 10^{-2}$	$E_{kcal/mol}$	Temperature range °C
1	1.9903	0.5444	809−930	4.41	2.53	807−950
0.8	2.3451	0.6263	750−860	4.305	2.51	751−880
0.6	2.6454	0.7020	720−850	4.26	2.49	714−860
0.4	2.9100	0.7832	705−850	4.36	2.48	655−850
0.2	3.1524	0.8696	720−865	4.43	2.41	703−860
0	3.3578	0.9392	680−850	4.47	2.30	670−880

Table 4

System KCl-KBr

X_{KCl}	a	$b\times10^3$	Temperature range °C	$A\times10^{-2}$	$E_{kcal/mol.}$	Temperature range °C
1	1.9564	0.5583	782–940	5.35	3.37	786–940
0.8	2.1489	0.6367	770–930	5.44	3.45	775–925
0.6	2.3135	0.6937	758–950	5.72	3.62	757–910
0.5	2.3896	0.7176	758–945	5.65	3.61	750–920
0.4	2.4817	0.7615	742–945	5.77	3.67	745–930
0.2	2.6187	0.8004	750–945	5.79	3.64	740–920
0	2.7306	0.8220	750–920	5.81	3.72	744–950

Table 5

System KBr-KI

X_{KBr}	a	$b\times10^3$	Temperature range °C	$A\times10^{-2}$	$E_{kcal/mol.}$	Temperature range °C
1	2.7306	0.8220	750–950	5.81	3.72	744–950
0.8	2.8154	0.8592	730–910	5.56	3.60	700–870
0.6	2.8981	0.8949	685–910	5.54	3.58	684–870
0.4	2.9607	0.9069	685–910	5.50	3.54	670–860
0.2	3.0209	0.9152	690–900	5.45	3.50	681–920
0	3.0798	0.9290	710–900	5.46	3.46	720–900

Figures 2 and 3 show the molar volume isotherms at 850° for the studied systems. They are strictly linear in composition (with 0.1%) excepting K(Br-I) and K(Cl-I) mixtures where there is a slight positive deviation from additivity, which does not exceed 0.7%. Despite these small deviations from additivity it is nevertheless evident that these six mixtures are reasonable ideal in their molar volume relationships.

The equivalent conductance isotherms at 850° are illustrated in figures 4 and 5. Contrary to their ideal molar volume behaviour, it is evident that these systems are far from the simple additivity relationship :

$$\lambda_c = x_1 \lambda_1 + x_2 \lambda_2 \tag{3}$$

with respect to their conductance.

For both density and electrical conductance calculation of the K(Cl-I) mixtures, Yaffe and Artsdalen's experimental data [6] have been used.

---

[6] E. R. van Artsdalen and I. S. Yaffe, *J. Phys. Chem.*, **59**, 118 (1955).

The deviations from additivity $\Delta\lambda = \lambda_c - \lambda_m$ (λ_m denoting the experimental value) as a function of the molar fractions x_1 and x_2 of the components can be expressed by the relation :

$$\frac{\lambda_c - \lambda_m}{x_1\, x_2} = m \tag{4}$$

in the case of Na(Cl-I) and Na(Br-I) systems, and by the relation :

$$\frac{\lambda_c - \lambda_m}{x_1\, x_2} = m + n x_1 \tag{5}$$

in the case of the other systems.

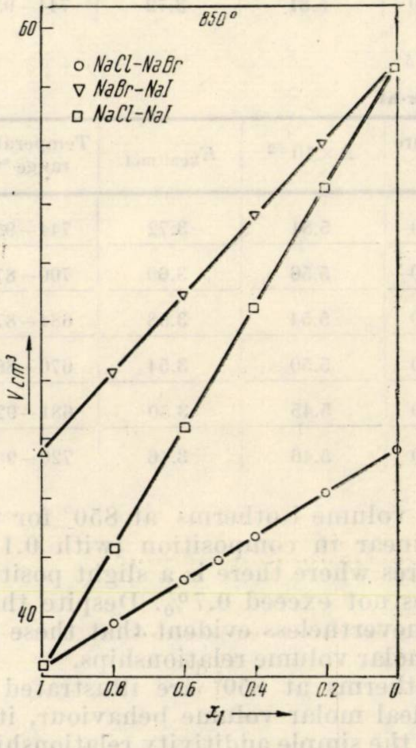


Fig. 2

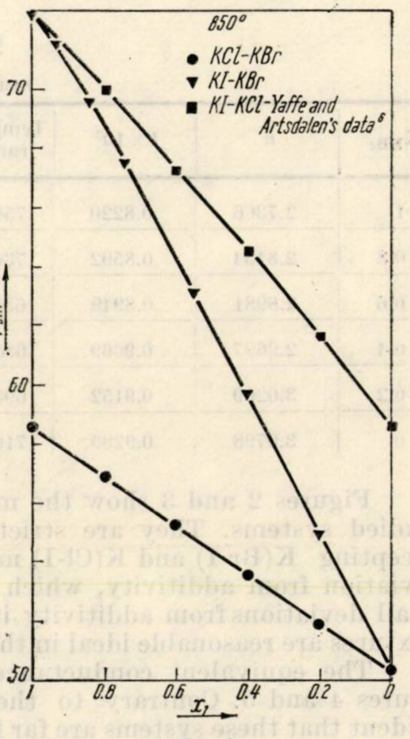


Fig. 3

The numerical values of the constants m and n, derived by the method of least squares are tabulated in table 6.

If these deviations are graphically represented as a function of the molar fraction (fig. 6) a characteristic fact is brought into the relief, namely that the deviations from additivity increase in proportion as the difference between the size of the two uncommon ions increases too. Qualitatively this behavior can be explained on the account of the ionic interactions in the system. It is known the fact that these interactions are the more accentuated the larger the difference between the size and the polarizability of the uncommon ions is. As a consequence, the ions displacement under the external electrical field is embarassed so that the conductance decreases as the differences between uncommon ions increase.

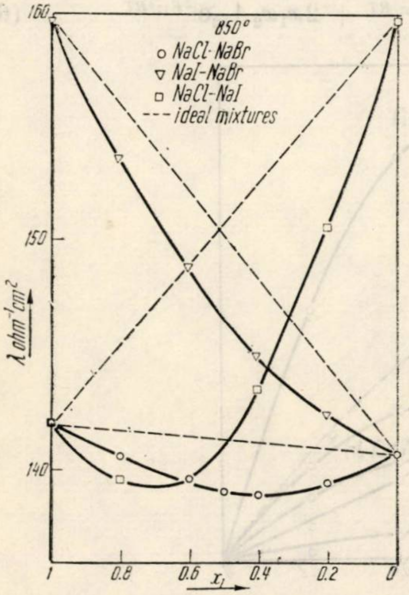


Fig. 4

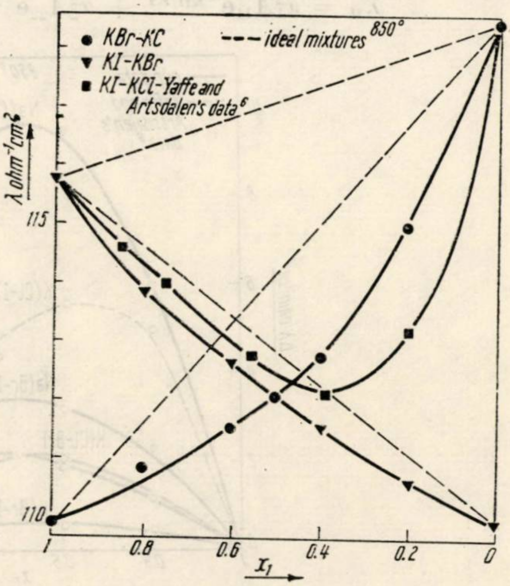


Fig. 5

Table 6

Numerical values of the constants *m* **and** *n*

System	*m*	*n*
Na(Cl-Br)	13.5	−11.0
Na(Br-I)	3.8	− 3.3
Na(Cl-I)	4.6	− 3.4
K(Cl-Br)	11.6	− 5.7
K(Br-I)	3.8	—
K(Cl-I)	12.9	—

Work is in progress on other systems of this type and a quantitative explanation of such comportement will be attempted after more data are available.

It is recognized that a simple molar or equivalence additivity relationship for mixtures is rather an exception than a general case. For ideal binary mixtures of molten salts (i.e. systems which obey Rault's law) with a common anion, a good agreement has been shown to exist between the experimental results and those given by Markov's [7] equation :

$$\lambda_M = x_1^2 A_{11} e^{-E_{11}/RT} + x_2^2 A_{22} e^{-E_{22}/RT} + 2x_1 x_2 A_{12} e^{-E_{12}/RT} \tag{6}$$

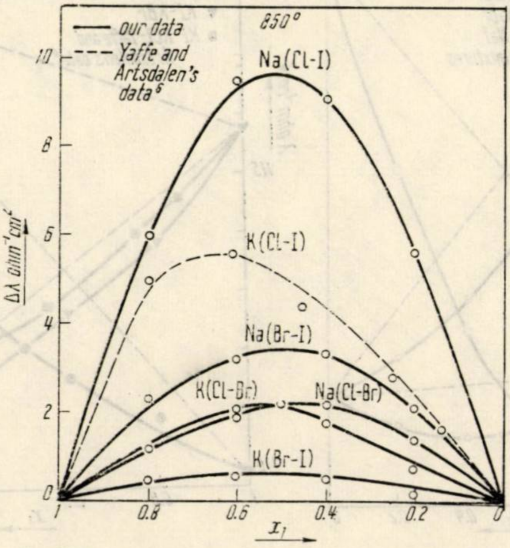


Fig. 6

where λ_M stands for the conductance of a salt mixture of the above mentioned nature, E_{11}, E_{22} and E_{12} denote the activation energies and A_{11}, A_{22}, A_{12} the frequency factors. This equation follows directly from the supposition that in a mixture of two salts M_1X and M_2X (X indicating the common anion), the following possible arrangements exist : $M_1X - M_1X$, $M_2X - M_2X$ and $M_1X - M_2X$, with their assigned probabilities, x_1^2, x_2^2 and $2x_1\,x_2$.

If it is assumed that in the configuration $M_1X - M_2X$ the conductance depends on the component with the higher activation energy, i.e.if $E_{11} \gg E_{22}$, we have in practice :

$$\lambda_M = x_1^2\lambda_1 + x_2^2\lambda_2 + 2x_1x_2\lambda_1 \tag{7}$$

In Markov's interpretation, the systems, for which the experimental data do not show percentage deviations higher than 3% in regard to the values computed by the expression (7), are considered as simple melts. By applying this relation to the systems with a common cation, it appears (table 7 the last column) that generally the deviations are of about 3% and consequently these binary systems behave analogously with the simple melts.

---

[7] I. K. Delimarski and B. F. Markov, "Electrokhimia rasplavlenykh solei", Metallurgizdat, Moscow, 1960.

In order to compare the ability of both equations (3) and (7) to predict the experimental data, in table 7 are also given the values λ_c.

Table 7

Calculated values of equivalent conductance and equations of additivity and Markov compared to experimental data

System	X_1 mol	850°C			
		λ_m	λ_c	λ_M	$100\frac{\lambda_M - \lambda_m}{\lambda_M}$
Na(Cl-Br)	0.4 NaCl	138.85	141.17	140.87	1.4
	0.5	139.02	141.31	140.96	1.4
	0.6	139.55	141.45	141.14	1.1
Na(Br-I)	0.4 NaBr	148.80	152.00	147.46	−0.9
	0.6	144.87	148.22	143.68	−0.8
Na(Cl-I)	0.4 NaCl	143.45	152.54	148.32	3.3
	0.6	139.55	149.03	143.81	2.95
K(Cl-Br)	0.4 K I	112.75	114.83	112.98	0.2
	0.5	112.04	114.18	112.03	0.01
	0.6	111.51	113.32	111.27	0.2
K(Br-I)	0.4 KBr	111.51	112.27	111.85	0.6
	0.6	112.60	113.43	112.02	0.5
K(Cl-I)	0.61 KCl	112.08	117.62	116.91	4.1
	0.45	112.81	117.14	116.40	3.1
	0.26	113.96	116.56	115.89	1.6

From the data registered in table 7 it is clear that equation (7) suits the experimental data better than equation (3). At the same time it appears that the deviations from equation (7) go increasingly toward M(Cl-Br) $<$ M(Br-I) $<$ M (Cl-I). The conclusions illustrated in figure 6 are found again in this way too.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 1295 – 1298 (1967)

GAS CHEMISORPTION ON FERROMAGNETIC POWDER. II

HYDROGEN, OXYGEN, FERRITE SYSTEMS

T. CHIRULESCU and E. SEGAL

Centre of Physical Chemistry
Academy of the Socialist Republic of Romania
Bucharest, str. Dumbrava Roşie 23

Received May 17, 1967

The change in the magnetization of some ferrites of Perminvar type, induced by hydrogen and oxygen chemisorption at room temperature, is studied. There are also evidenced the effects, of a slight tests' sintering, on the magnetization and on the relative variation of the magnetization due to hydrogen chemisorption. A possible interpretation of the results is also given.

This paper deals with the influence of chemisorbed hydrogen and oxygen on the magnetization of some ferrite of Perminvar type, by means of the d.c. permeameter.[1,2] As known, this method may be applied to the particle systems which present a collective paramagnetism.[3] Several authors had stressed and established the appearance conditions of the collective paramagnetism for finely granulated ferrites.[4-6]

EXPERIMENTAL

The installation used has been described in a previous paper.[7] Hydrogen has been obtained by heating about 2 g spongy metallic palladium on which hydrogen had been previously absorbed. To this end, palladium has been degassed in vacuo, for 6 hr at 150° and then left for 48 hr in a pure hydrogen atmosphere at atmospheric pressure. The oxygen has been prepared by thermal decomposition of potassium permanganate, which had been previously degassed in vacuo.

For these measurements four unsintered ferrites of Perminvar type have been used. These ferrites are characterized by a hysteresis cycle with particular aspect unlike the cycle

---

[1] P. W. Selwood, "Adsorption and Collective Paramagnetism", Academic Press, New York, 1962, p. 89.

[2] T. Chirulescu and E. Segal, Studii şi Cercetări Chim. Acad., **14**, 563 (1966).

[3] C. P. Bean and I. S. Jacobs, in "Magnetism", vol. 3 (G. T. Rado, H. Suhl, ed.), Academic Press, New York and London, 1963, p. 271.

[4] A. Berkowitz and W. J. Schuele, *J. Appl. Phys.*, **30**, 134 S (1959).

[5] W. J. Schuele and V. D. Deetscreek, *J. Appl. Phys.*, **32**, 235 S (1961).

[6] W. J. Schuele, S. Shtrikman and D. Treves, *J. Appl. Phys.*, **36**, 1010 (1965).

[7] T. Chirulescu and E. Segal, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1367 (1966).

of normal ferrites. The permeability of these ferrites is constant up to a certain magnetic field, the so-called opening field. For magnetic fields inferior to the latter, the cycle of these ferrites reduces to a sloping, straight line. After this field, the hysteresis cycle starts opening at the further ends, and for fields of still greater intensities, the hysteresis cycle gets the usual aspect.

From chemical standpoint the Perminvar type ferrites are characterized by an Fe_2O_3 excess and have the following general formula[8] :

$$(Ni, Zn)_{<1-x}\, Co_x\, Fe_{>2}O_{4+\delta}$$

where $x < 0.06$.

The ferrites we made use of belong to a Ni—Zn ferrites series with small Co addition, processed in Romania. The ZnO/NiO ratio increases from the PA ferrite to the PF ferrite. These ferrites have initial permeabilities μ_i ranging from 10—200 and the opening field of 10 Oe.

An amount of 5—10 g ferrite was introduced into the working cell which is then welded to the high vacuum installation. The sample is degassed for 6—7 hr at 400 ± 5°. During sample cooling the pressure within the installation amounted to $1-3\times10^{-6}$ Torr. After degassing the magnetization curve in the 0—1000 Oe range as well as the magnetization-volume isotherm, for a 1000 Oe intensity of the magnetic field, is drawn. All measurements have been performed d.c. and at room temperature and the gas pressure in the container was of 5 Torr.

RESULTS AND DISCUSSION

The magnetization curve of the PE ferrite is plotted in figure 1. For its first part the magnetization depends linearly on the intensity of the magnetic field. The values obtained when the field intensity is growing coincide with the values obtained when the intensity of the magnetic field comes back to zero i.e. the ferrite does not show any magnetic hysteresis cycle. These remarks induce us to state that the PE ferrite shows a collective paramagnetism.[3] We have to remark that the previous reasoning should not have been rigorous, had we worked with intensities of the magnetic field lower than the value of the intensity of the opening field of the respective ferrite. The same figure represents the magnetization curve for the same ferrite, which remained in the working cell and has been used for a second experiment. In this case the magnetization curve shows a slight magnetization increase. This increase may be easily accounted for if we take into account the sintering process of the particles, which occurs whilst degassing, and the magneti-

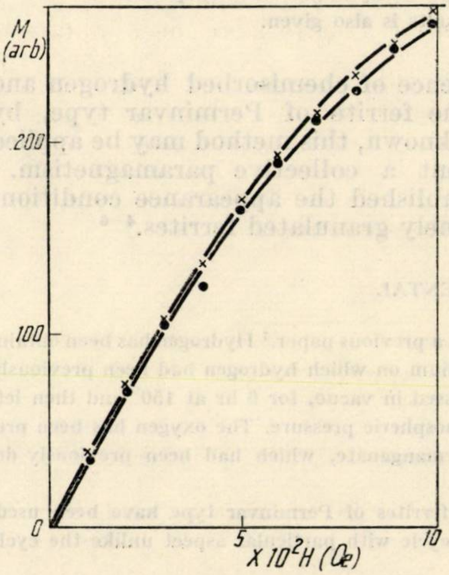


Fig. 1—Magnetization curve of the PE ferrite. Key: (●) first experiment and (×) second experiment.

---

[8] S. Cedighian, "Ferite", Ed. Tehnică, Bucharest, 1966, p. 152.

zation of a system with collective paramagnetism is proportional to the particle's volume.[2]

Figure 2 shows the magnetization-volume isotherm also for the PE ferrite. One notices that the hydrogen chemisorption leads to an increase in the magnetization. In the same figure the isotherm obtained through the second experiment on the same sample and under the same experimental conditions, is plotted. In this case the maximum relative magnetization variation is nearly half of that obtained during the first experiment. In order to find out an explanation to this fact, one has also to take into account the slight volume increase of the ferrite particles subsequent to the sintering. This leads, in its turn, to a certain decrease of the specific sample surface or, in other words, the number of particles accessible to hydrogen is decreasing. A similar phenomenon has been noticed by Geus and Nobel[9], when studying the oxygen chemisorption on nickel. Similar results have been obtained for the other ferrites, too.

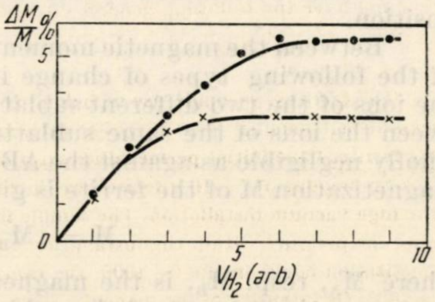


Fig. 2 — Magnetization-volume isotherm for the PE ferrite. Key : (●) first experiment and (×) second experiment.

The table summarizes the data obtained for the ferrites under consideration.

Table

Hydrogen chemisorption on Perminvar ferrites

Ferrite	$(\Delta M/M)_{Max}$ (%)
PA	$+2.94 \pm 0.42$
PB	$+5.88 \pm 0.42$
PE	$+5.46 \pm 0.42$
PF	$+2.94 \pm 0.42$

From the table it ensues that :

— the hydrogen chemisorption leads to an increase in the ferrite magnetization ;

— the maximum, relative variation of the magnetization does not practically depend on the ZnO/NiO.

A number of experiments about oxygen chemisorption performed on the same ferrites and under the same experimental conditions, have indicated that this gas induces a much smaller alteration of the magnetization and in the opposite sense as against the alteration brought about by hydrogen.

---

[9] J. W. GEUS and A. P. P. NOBEL, *J. Catalysis*, **6**, 108 (1966).

In what follows we indicate the possible interpretation of the magnetization variations we noticed. According to Néel's theory,[10] the saturation magnetization of ferrites is determined by the magnetic moments of the two sublattices A and B, which, in their turn, depend on the magnetic moments determined by the ions' spins, as well as on their reciprocal position.

Between the magnetic moments of the ions one assumes the existence of the following types of change interactions: AB interactions between the ions of the two different sublattices and AA and BB interactions between the ions of the same sublattice. The AA and BB interactions are wholly negligible as against the AB interaction. Therefore, the saturation magnetization M of the ferrite is given by relation

$$M = |M_B - M_A| \, (\mu_B)$$

where M_A, resp. M_B, is the magnetic moment of the sublattice A, resp. the magnetic moment of the sublattice B, and μ_B is Bohr's magneton.

The hydrogen is dissociatively adsorbed in the tetrahedral clearances (A type), because the space in the octahedral clearances (B type) is small. Subsequently to this adsorption, the hydrogen atom leaves its electron to the sublattice A, thus lowering the total number of uncoupled electrons responsible for the magnetic moment M_A of the lattice. As a result, the M_A moment undergoes a decrease represented by a corresponding increase in the M moment of the ferrite molecule.

The decrease in the ferrite magnetization due to oxygen chemisorption thereupon, may be assigned to its interaction with the magnetite formed as a result of the heat treatment; this interaction leads to the formation of nonmagnetic, cubic hematite, according to reaction[8]:

$$Fe^{3+}\,[Fe^{2+}\,Fe^{3+}]\,O_4 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow Fe^{3+}\,[Fe_2^{3+}]\,O_{4.5}$$

Since within our experiments the ferrites have been treated at reduced temperatures (400°), the hematite amounts were very small. This is the explanation for the small variations of the ferrites' magnetization due to oxygen chemisorption.

---

[10] L. Néel, *Ann. Physique*, 3, 137 (1948).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1299–1305 (1967)

THE ACTION OF 2-METHYL-1,4-NAPHTHOQUINONE NATRIUM BISULPHITE ON HAEMOGLOBIN-METHAEMOGLOBIN EQUILIBRIUM*)

I. OXYGEN AND GLUCOSE CONSUMPTION

R. OLINESCU, E. THOMAS, AL. CRISTEA and CL. NICOLAU

Centre for Radiobiology and Molecular Biology, Bucharest, P.O.B. 160

Received April 8, 1967

Under the action of vitamin K_3 added to a red cells suspension, in concentrations lower to a certain threshold, an enhancement of the glucidic metabolism has been observed; over this threshold the enzymic inhibition by vitamin K_3 becomes dominant. The metabolic effects were followed by the oxygen and glucose consumptions and the weight of the pentosic shunt. Thus, both an oxidation of NADH, NADPH and cellular GSH and an inhibition of glycolytic enzymes at high concentrations were identified. The metabolic activation was treated as an acceleration of glycolysis, for a compensatory yield of NADH, NADPH.

INTRODUCTION

Among other important metabolic processes, the different oxido-reduction reactions are strongly influenced by irradiation. The chemical radioprotectors and radiosensitizers might partly exert their characteristic action by influencing various redox equilibria, stabilizing or shifting them.

The present studies report the influence of vitamin K_3, known radiosensitizer, on the haemoglobin-methaemoglobin equilibrium as well as on other redox equilibria intervening in the setting up of the main equilibrium investigated.

Normally, the equilibrium was shifted in the sense of haemoglobin preponderance, ensuring thus the oxygen transport capacity of red cells. The haemoglobin however was constantly and continuously oxidized by oxygen and other oxidizing substances to methaemoglobin. The equilibrium was stabilized by means of enzymic reduction reactions of methaemoglobin by methaemoglobin-reductase having as co-enzymes NADH and NADPH.[1]

---

*) This work was supported in part by the International Agency of Atomic Energy, Vienna, through the Research Contract RB/228.

Abbreviations used: NAD^+ and NADH, nicotinamide adenine dinucleotide and its reduced form; $NADP^+$ and NADPH, nicotinamide adenine dinucleotide phosphate and its reduced form; GSH, glutathione in reduced form; GSSG, glutathione in oxidized form.

Other reducers also, chiefly the reduced glutathione [2] or catalase [3] could directly intervene in the haemoglobin restoration.

In the literature there are studies on the influence of different substances, mainly oxidizing, on haemoglobin-methaemoglobin equilibrium. Thus, the effects of phenyl-hydrazine, benzoquinone, N-ethylmaleinimide, vitamin K_3, methylene blue, sodium nitrite added to red cells suspensions were studied. In all cases an enhancement of the oxygen consumption was observed. [4,5]

Most oxidizers, in different concentration ranges, but specially in high ones, induce a strong methaemoglobinization. Concentrations below 10^{-3}M vitamin K_3 and low concentrations of methylene blue have a methaemoglobin-reducing action, in case of natural or induced methaemoglobinemia by previous nitrification, the treatment with methylene blue becoming a curative method. [6] Addition of glucose intensified the reduction processes of methaemoglobin. It was noticed that oxidizers act mainly by NADPH oxidation, inducing an increase in oxygen consumption, due to the compensatory enhancement of monophosphate shunt, its weight in glycolysis being significantly enhanced. [4,6] In case of vitamin K_3 in low concentrations and mainly in the presence of methylene blue, the paradoxical reducing effect was accounted for by the participation of these substances in the transport chain of NADPH electrons towards the reduction of methaemoglobin. [7]

In subsequent stages of the methaemoglobinization process induced by the added oxidizers, further oxidation of methaemoglobin to Heinz bodies, disturbance of membrane equilibrium, disturbance of electrolytic equilibrium, water influx, processes finally leading to spherocytosis and haemolysis [8] also occur.

In the present series of papers we carried out a systematical study of the evolution in time of the main parameters of red cell metabolism : oxygen and glucose consumption, methaemoglobin concentration, the weight of the monophosphate shunt as index of NADPH oxidation degree in order to have the main elements necessary in the setting up of the kinetic scheme of the reactions influencing the studied equilibrium, in the presence as well as in the absence of vitamin K_3 in the concentration ranges 10^{-4}—10^{-2} M. The 2-methyl-1,4-naphthoquinone was added to red cells suspensions having a concentration of normal initial methaemoglobin (for rats, approx. 15%). In a second series of experiments, the effect of the same vitamin K_3 concentrations on red cells suspensions previously methaemoglobinized with sodium nitrite, having a methaemoglobin percentage of 85%, was studied. In this latter case, we also followed the vitamin K_3 interaction with methylene blue, in order to study the NADPH role.

---

[1] E. M. Scott, W. Duncan and V. E. Latand, *J. biol. Chem.*, **240**, 481 (1965).
[2] H. S. Jacob and J. H. Jandl, *J. biol. Chem.*, **241**, 4243 (1966).
[3] H. S. Jacob and J. Ingbar, *J. Clin. Investig.*, **44**, 1187 (1965).
[4] D. Lovell and T. A. J. Prankerd, *Nature*, **192**, 561 (1962).
[5] A. Szeinberg and P. A. Marks, *J. Clin. Investig.*, **40**, 914 (1961).
[6] W.C.J. de Loecker and T. A. J. Prankerd, *Clinica Chim. Acta*, **6**, 641 (1961).
[7] J. D. Harley and H. Robin, *Austral. J. Expt. Biol. Med. Sci.*, **40**, 473 (1962).
[8] H. S. Jacob and J. H. Jandl, *J. Clin. Investig.*, **41**, 779 (1962).

Because of the comprehensive experimental material, the results obtained in a succession of runs, wherefrom we will separately study the effect of vitamin K_3 on glucose O_2 consumption and the shunt weight, the evolution of methaemoglobin, pyruvic and lactic acids will be shown. Reports IV and V of this series will be devoted to the setting up of a kinetic scheme, its qualitative analysis and finally to the calculation by means of a digital computer of the rate constants in the scheme.

EXPERIMENTAL

In the present paper we report the results obtained with a suspension of Wistar normal rats red cells, prepared according to de Loecker & Prankerd.[6] The oxygen consumption was measured for 180 minutes by means of the manometrical method under the conditions described by Lovell & Prankerd.[4] The glucose determinations were performed according to Roe's method[9] and the weight of pentosic shunt by measuring the activity of the labelled carbon dioxide released by degradation of $^{14}C_1$-glucose on monophosphate pathway.[10] The specific activity was measured in a SELO liquid scintillation spectrometer, with *p*-terphenyl and POPOP as liquid scintillators. The initial high methaemoglobin level for the second series of experiments was obtained after Buttler.[11]

RESULTS

The oxygen consumption of red cells suspension, under the influence of different vitamin K_3 concentrations is shown in figures 1, 2, 3, 4. The corresponding standard relative error is 7.3%.

It may be noticed that all curves show a linear part and a saturation towards the end. As new concentrations of vitamin K_3, other additional oxidizers (methylene blue) were added, the oxygen consumption increased however without reaching the values of the amount of oxygen consumption due to each oxidizer separately. Thus, it occurs a limiting trend of oxygen consumption irrespective of the oxidizer's concentration. Over a threshold concentration of $3-4 \times 10^{-3}$ M the oxygen consumption began to decrease.

The rates of oxygen consumption show a stronger intensity and a faster saturation for methylene blue than for vitamin K_3; the oxygen consumption was higher in the presence of initially high methaemoglobin concentrations.

The glucose consumption shown in figures 5, 6, 7, 8, varies similarly in time in different conditions. After a period of intense glucose consumption, glycolysis drops, its rate coming back to normal. The corresponding standard relative error is 9.8%.

---

[9] J. H. Roe, *J. biol. Chem.*, **212**, 335 (1955).

[10] J. R. Murphy, *J. Lab. Clin. Med.*, **55**, 286 (1960).

[11] E. Butler and M. Baluda, *Blood*, **22**, 323 (1963).

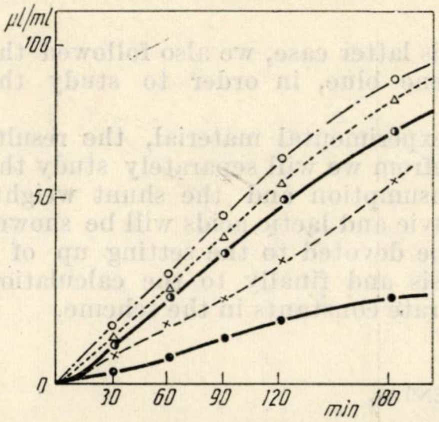


Fig. 1. — Variation of oxygen consumption in a red cell suspension in 0.15 M phosphate buffer, pH = 7.4 glucose 2.8×10^{-2}M ● —— ● in the absence and in the presence of vitamin K_3 : × — — — × 3.8×10^{-5}M, ◑ —— ◑ 3.8×10^{-4}M, ○ —·— ○ 3.8×10^{-3}M, △ — — — — △ 5×10^{-3}M, concentrations.

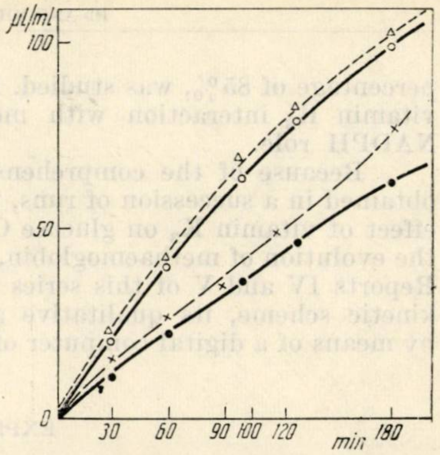


Fig. 2. — Variation of oxygen consumption in a red cell suspension in 0.15 M phosphate buffer, pH = 7.4 glucose 2.8×10^{-2} M, previously methaemoglobinized ● —— ● in the absence and in the presence of vitamin K_3 : × — — × 3.8×10^{-5} M, △ — — — △ 3.8×10^{-4} M, ○ —— ○ 5×10^{-3} M, concentrations.

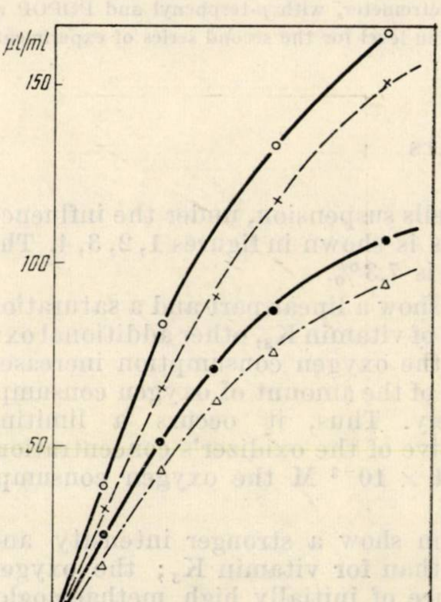


Fig. 3. — Variation of oxygen consumption in a red cell suspension, in 0.15 M phosphate buffer, pH = 7.4 glucose 2.8×10^{-2} M, previously methaemoglobinized, in the presence of methylene blue : △ —·—·—·— △ 10^{-6} M, ● —— ● 10^{-5} M, × — — — × 10^{-4} M, ○ —— ○ 6×10^{-3} M, concentrations.

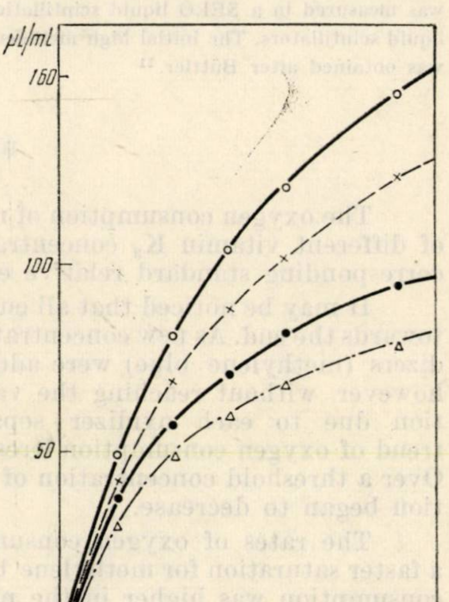


Fig. 4. — Variation of oxygen consumption in a red cell suspension in 0.15 M phosphate buffer, pH = 7.4 glucose 2.8×10^{-2} M, previously methaemoglobinized in the presence of : ○ —— ○ 10^{-6} M methylene blue and 10^{-5} M vitamin K_3, × — — — × 10^{-6} M methylene blue and 10^{-3} M vitamin K_3, ● —— ● 10^{-4} M methylene blue and 10^{-5} M vitamin K_3, △ —·—·— △ 10^{-4} M methylene blue and 10^{-3} M vitamin K_3.

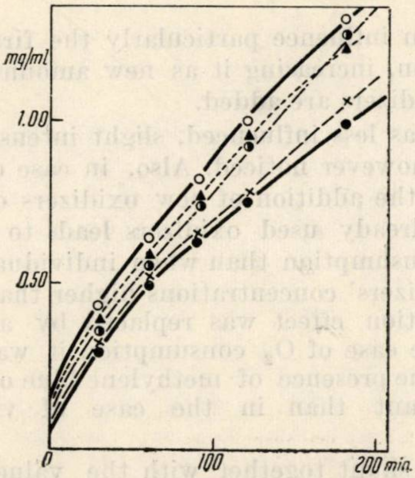


Fig. 5. — Glucose consumption in a red cell suspension in 0.15 M phosphate buffer, pH = 7.4 glucose 2.8×10^{-2} M, ●———● in the absence and in the presence of vitamin K_3: ×– – –× 3.8×10^{-5} M, ◑—.—.—.—◑ $3.8 \times$ $\times 10^{-4}$ M, ○———○ 10^{-3} M, ▲- - -▲ 5×10^{-3} M, concentrations.

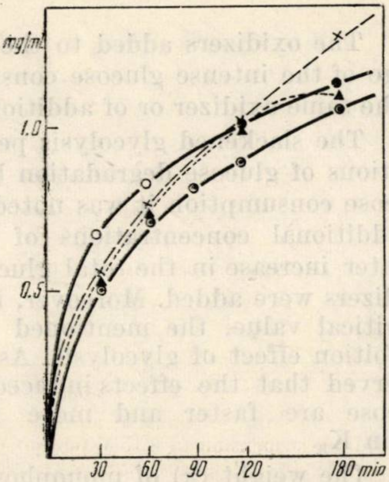


Fig. 6. — Glucose consumption in a red cell suspension in 0.15 M phosphate buffer pH = 7.4 glucose 2.8×10^{-2} M, previously methaemoglobinized ▲- - -▲ in the absence and in the presence of vitamin K_3: ○———○ 3.8×10^{-5} M, ×– – –× 10^{-3} M, ⊙———⊙ 5×10^{-3} M, concentrations.

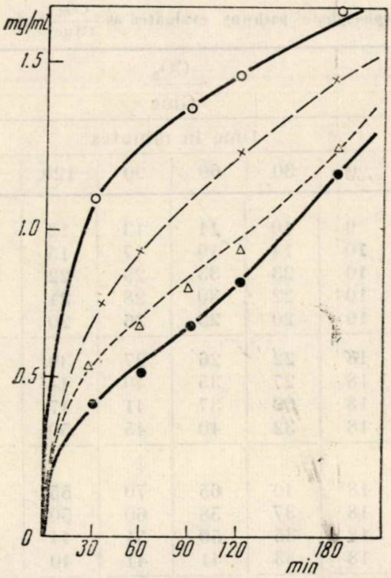


Fig. 7. — Glucose consumption in a red cell suspension in 0.15 M, phosphate buffer, pH = 7.4 glucose 2.8×10^{-2} M, previously methaemoglobinized in the presence of methylene blue: ○———○ 10^{-6} M, ×– – –×10^{-5} M, △– – – –△ 10^{-4} M, ●———● 6×10^{-3} M, concentrations.

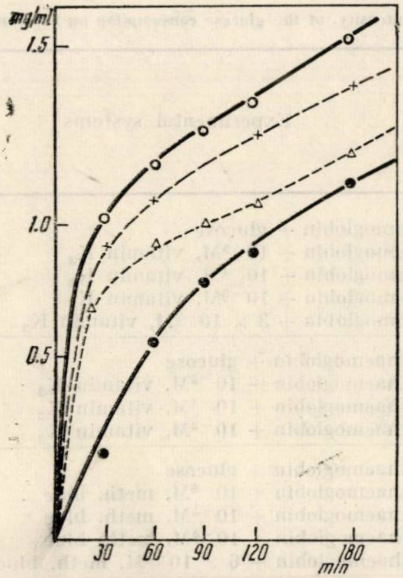


Fig. 8. — Glucose consumption in a red cell suspension in 0.15 M, phosphate buffer, pH = 7.4 glucose 2.8×10^{-2} M, previously methaemoglobinized in the presence of ○———○ 10^{-6} M methylene blue and 10^{-5} M vitamin K_3, ×– – – – –× 10^{-6} M methylene blue and 10^{-3} M vitamin K_3, △– –△ 10^{-4} M methylene blue and 10^{-5} M vitamin K_3, ●———● 10^{-4} M methylene blue and 10^{-3} M vitamin K_3.

The oxidizers added to the system influence particularly the first stage of the intense glucose consumption, increasing it as new amounts of the same oxidizer or of additional oxidizers are added.

The slackened glycolysis period was less influenced, slight intensifications of glucose degradation being however noticed. Also, in case of glucose consumption it was noted that the addition of new oxidizers or of additional concentrations of the already used oxidizers leads to a slighter increase in the total glucose consumption than when individual oxidizers were added. Moreover, in oxidizers' concentrations higher than a critical value, the mentioned saturation effect was replaced by an inhibition effect of glycolysis. As in the case of O_2 consumption it was observed that the effects induced by the presence of methylene blue on glucose are faster and more important than in the case of vitamin K_3.

The weight (π) of monophosphate shunt together with the values of activation coefficient of initial glucose consumption Δ Gluc are shown in table 1 $\left(\pi \cong \frac{1}{3}\frac{\Delta CO_2}{\Delta \text{Gluc}} = \frac{1}{3}\rho\right)$.

Table 1

Intensity of the glucose consumption on the pentose monophosphate pathway evaluated as $\frac{CO_2}{\text{Gluc}}$ ratio

Experimental systems	$\frac{CO_2}{\text{Gluc}}$					
	time in minutes					
	0	30	60	90	120	180
Haemoglobin + glucose	9	10	11	13	12	11
Haemoglobin + 10^{-5}M, vitamin K_3	10	14	19	17	15	12
Haemoglobin + 10^{-4}M, vitamin K_3	10	23	33	29	22	18
Haemoglobin + 10^{-3}M, vitamin K_3	10	22	30	28	21	17
Haemoglobin + 3×10^{-3}M, vitamin K_3	10	20	25	26	20	16
Methaemoglobin + glucose	18	22	26	27	30	20
Methaemoglobin + 10^{-5}M, vitamin K_3	18	27	35	40	44	28
Methaemoglobin + 10^{-4}M, vitamin K_3	18	30	37	41	47	32
Methaemoglobin + 10^{-3}M, vitamin K_3	18	32	40	45	50	35
Methaemoglobin + glucose						
Methaemoglobin + 10^{-6}M, meth. blue	18	40	65	70	55	40
Methaemoglobin + 10^{-5}M, meth. blue	18	37	58	60	50	37
Methaemoglobin + 10^{-4}M, meth. blue	18	35	50	51	44	35
Methaemoglobin + 6×10^{-3}M, meth. blue	18	33	41	41	40	33
Methaemoglobin + glucose in the presence of a mixture						
10^{-6}M, meth. blue + 10^{-5}M, vitamin K_3	18	33	38	37	35	30
10^{-6}M, meth. blue + 10^{-3}M, vitamin K_3	18	37	47	46	40	32
10^{-4}M, meth. blue + 10^{-5}M, vitamin K_3	18	22	25	24	23	21
10^{-4}M, meth. blue + 10^{-3}M, vitamin K_3	18	19	20	21	20	19

The standard relative error is 8.9%

From this table, it results that in the experiments with low MHb concentration, with the increase in the concentration of added oxidizer concentration, the π weight first increases, reaches a maximum and begins to decrease afterwards. In case of experiments where the initial MHb concentrations are high, π has values superior to the experiments where the initial methaemoglobin concentrations are low.

When vitamin K_3 and methylene blue are simultaneously added, π has intermediate values with respect to those due to the separately added substances.

DISCUSSION

The results obtained correspond to a disturbance in red cells condition materialized by the changes of O_2 consumption, glycolysis and the weight of monophosphate shunt.

The noticed changes reflect the shifting taking place in the first intervals of some redox equilibria, as haemoglobin-methaemoglobin, NAD-NADH, NADP-NADPH, GSH-GSSG, etc.

The immediate effects of vitamin K_3 or methylene blue addition could be interpreted as a result of the oxidation of reduced forms of the co-enzymes of methaemoglobin reducing systems, knowing that both disturbers have an oxidizing nature.

In case of sufficiently low concentrations of added oxidizers a compensatory enhancement of the glycolysis process takes place both by the Embden-Meyerhof pathway and especially by pentosic shunt pathway experimentally reflected by the recorded increase in glucose, oxygen consumption as well as by the $^{14}CO_2$ yield.

The enhancement of glycolysis leads to the restoration of the NADH and NADPH amount, the redox equilibria coming back to the initial condition; the reaction rates and concentrations of experimentally investigated parameters tend to normal values. At the end of the interval the values of these parameters were found at different levels with respect to the normal ones, depending on the concentration of added oxidizers.

The present interpretation of experimental data was valid both for the 20 and for the 70% initial methaemoglobinemia underlining that in the latter case the vitamin K_3 was added after the red cell was already in a different diet within the reducer due to previous nitrification.

For high concentrations of vitamin K_3, there are inhibition effects also at some stages of glycolysis, so that the experimental data show a diminution in the O_2 consumption, of the glycolysis intensity and of the shunt weight as against the low concentrations of vitamin K_3, where these appear stimulated.

Under these conditions a critical concentration of oxidizers occurs, which in case of vitamin K_3 ranges from $3-4\times10^{-3}$ M.

In order to interpret essentially the induced phenomenon, it is necessary to follow the Hb/MHb ratio under the same experimental conditions, with a view to demonstrate the vitamin K_3 effect on the glycolysis, on which the stability of Hb/MHb ratio depends.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 1307–1310 (1967)

THE ACTION OF 2-METHYL-1,4-NAPHTHOQUINONE NATRIUM BISULPHITE ON HAEMOGLOBIN-METHAEMOGLOBIN EQUILIBRIUM *)

II. THE MODIFICATIONS OF METHAEMOGLOBIN LEVEL

R. OLINESCU, E. THOMAS, AL. CRISTEA and CL. NICOLAU
Centre for Radiobiology and Molecular Biology, Bucharest, P.O.B. 160

Received April 8, 1967

At high concentrations of vitamin K_3 exceeding a threshold, a continuous methaemoglobinization is taking place. At low concentrations of vitamin K_3, after a temporary formation of MHb, a partial reduction of MHb takes place. This evolution is accounted for by the action of vitamin K_3 on the Hb-MHb system and the reducing MHb systems.

In different works [1-3] it was reported that the addition of various concentrations of vitamin K_3 generally induces the increase in methaemoglobin percentage, in case that the methaemoglobin initial concentration was normal (5%).

Harley and Robin [4] studying the effect of vitamin K_3 concentration ranges revealed that in low concentrations ($10^{-7}-10^{-4}$M) this exerts a reducing action on initially methaemoglobinized red cells, weaker than that of methylene blue.

De Loecker [5] suggests that the reducing action of methylene blue was due to its behaviour as an intermediate step in the electrons transport from NADPH to MHb.

Harley and Robin [4] consider that the effect of vitamin K_3 would be due to a similar phenomenon, where vitamin K_3 would act as an intermediate stage, either that the electron proceeds from NADH or from NADPH.

In order to explain the oxidizing action of vitamin K_3 on red cells with a normal concentration of haemoglobin, it was suggested that

---

*) This work was supported in part by the International Agency of Atomic Energy, Vienna, through the Research Contract RB/228.

[1] J. V. Scudi and R. P. Bubs, *J. biol. Chem.*, **144**, 599 (1942).
[2] D. Lovell and T. A. J. Prankerd, *Nature*, **192**, 561 (1962).
[3] L. Magos, *Biochim. Biophys. Acta*, **90**, 551 (1964).
[4] J. D. Harley and H. Robin, *Austral. J. Expt. Biol. Med. Sci.*, **40**, 472 (1962).
[5] W.C.J. de Loecker and T. A. J. Prankerd, *Clinica Chim. Acta*, **6**, 641 (1961).

vitamin K_3 occurs as a catalyser of oxyhaemoglobin oxidation by molecular oxygen.

It is noteworthy that in all the above mentioned experiments the hypothesis and generalizations rely experimentally on the variation of a single parameter.

In the present note, based on results previously obtained both by us [6] and by the other cited authors, we followed the evolution of methaemoglobin concentrations in red cells suspensions with different methaemoglobinization degrees in the absence and in the presence of vitamin K_3 and methylene blue.

The obtained data were interpreted both on the basis of the direct action of vitamin K_3 on Hb-MHb equilibrium, and by the indirect changing action of methaemoglobin reducing systems.

EXPERIMENTAL

As in the previous note, the study was carried out on red cells suspensions of normal rat, prepared according to de Loecker and Prankerd.[5] The experiment was performed on red cells with methaemoglobin initial concentrations of 20% and 70% (the 70% concentration was obtained by treatment with $NaNO_2$ according to Butler. [7]

In order to be aware of the effect of vitamin K_3 on NADPH methaemoglobin-reducing systems readily demonstrated by adding simultaneously methylene blue, the action of vitamin K_3 in the range $10^{-5}-3\times10^{-3}$ M was studied.

Methylene blue was used in concentrations of $10^{-6}-10^{-3}$ M. The methaemoglobin evolution was followed spectrophotometrically by the Zijlstra procedure [8] for 3 hours, the determinations being made every 30 minutes on the red cells suspension incubated at 37°.

RESULTS

In the first series of experiments with vitamin K_3, the methaemoglobin evolution of a red cells suspension having an initial concentration of methaemoglobin of 20% was examined.

From figure 1 it results that for vitamin K_3 in concentrations below 3.4×10^{-3} M, an increase period of the methaemoglobin percentage is followed by a partial reduction of the methaemoglobin previously formed.

Similarly, depending on the vitamin K_3 concentration in the system, the methaemoglobin concentration also increases. Over 3.4×10^{-4} M the methaemoglobin continuously formed during the period under examination.

In a second series of experiments (initial MHb of 70%), the addition of vitamin K_3 in concentrations below 10^{-3} M induced a marked decrease in the methaemoglobin percentage as against normal value. Higher concentrations of vitamin K_3 however bring about a continuous methaemoglobinization (fig. 2).

---

[6] R. Olinescu, E. Thomas, Al. Cristea and Cl. Nicolau, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1299 (1967).

[7] E. Butler and M. Baluda, *Blood*, **22**, 323 (1963).

[8] K. Zijlstra, *Clinica Chim. Acta*, **6**, 426 (1961).

It is obvious that the reducing effect of vitamin K_3 is slighter than that of methylene blue (fig. 3).

The simultaneous addition of vitamin K_3 and methylene blue in low concentrations, to the system, increased the methaemoglobin reduction, while in case of high concentrations of the oxidizer the continuous process of methaemoglobin formation is going on (fig. 4). The standard relative error is 5.2%.

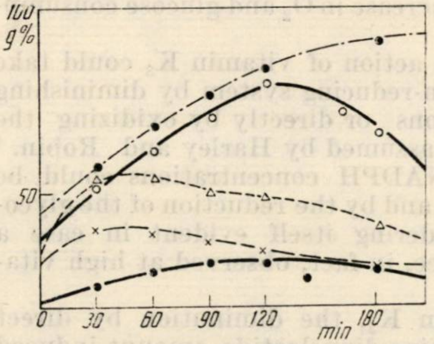


Fig. 1. — Variation of methaemoglobin percentage in a red cell suspension in 0.15 M phosphate buffer, pH = 7.4 glucose $2.8 \times \times 10^{-2}$ M ●——● in the presence and in the absence of vitaminK_3 : × – – – × 3.8×10^{-5} M. △– – –△ 3.8×10^{-4} M, ○——○ 1×10^{-3} M, ⊙–·–·–⊙ 5×10^{-3} M, concentrations.

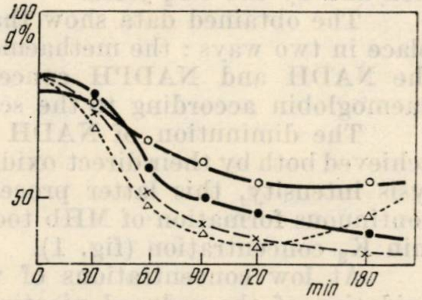


Fig. 2. — Modification of methaemoglobin percentage in a red cell suspension in 0.15 M phosphate buffer, pH = 7.4 glucose $2.8 \times \times 10^{-2}$ M previously methaemoglobinized in the absence ●——● and in the presence of vitamin K_3 : △– – –△ 3.8×10^{-5} M, × – – – × 3.8×10^{-4} M, ○——○ 5×10^{-3} M, concentrations.

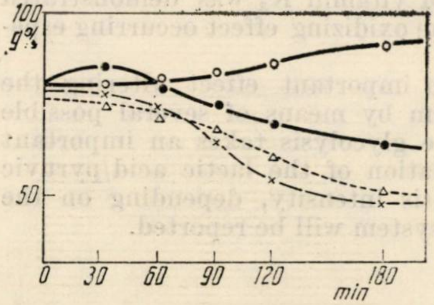


Fig. 3. — Variation of methaemoglobin percentage in a red cell suspension in 0.15 M phosphate buffer pH = 7.4 glucose $2.8 \times \times 10^{-2}$ M, previously methaemoglobinized, in the presence of methylene blue, × – – – × 10^{-6} M, △– – –△ 10^{-5} M, ●——● 10^{-4} M, ○——○ 6×10^{-3} M, concentrations.

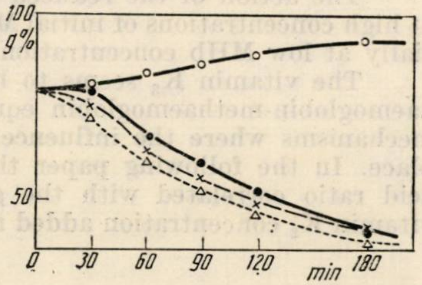


Fig. 4. — Modification of methaemoglobin percentage in a red cell suspension on 0.15 M phosphate buffer, pH = 7.4 glucose $2.8 \times \times 10^{-2}$ M, previously methaemoglobinized in the presence of : × – – – × 10^{-6} M methylene blue and 10^{-5} M vitamin K_3, △– – –△ 10^{-4} M methylene blue and 10^{-5} M vitamin K_3, ●——● 10^{-6} M methylene blue and 10^{-3} M vitamin K_3, ○——○ 10^{-4} M methylene blue and 10^{-3} M vitamin K_3.

DISCUSSION

The experiment suggests that the red cells were able to re-establish the haemoglobin-methaemoglobin equilibrium initially shifted to the right by the low concentrations of vitamin K_3, by intensifying the two pathways of glycolysis revealed by the increase in O_2 and glucose consumption and by the CO_2 yield.

The obtained data show that the action of vitamin K_3 could take place in two ways : the methaemoglobin-reducing system by diminishing the NADH and NADPH concentrations or directly by oxidizing the haemoglobin according to the scheme assumed by Harley and Robin. [4]

The diminution of NADH and NADPH concentrations could be achieved both by their direct oxidation, and by the reduction of the glycolysis intensity, this latter process rendering itself evident in case a continuous formation of MHb took place, in fact, observed at high vitamin K_3 concentration (fig. 1).

At low concentrations of vitamin K_3, the diminution by direct oxidation of the reduced nicotine-adenine-dinucleotide amount induced a compensatory intensification of glycolysis (see previous note), NADH and NADPH being considered as final terms of glycolysis. The compensatory intensification ultimately leads to the reduction of methaemoglobin concentration formed in the system.

In the experiments with red cells, previously treated with sodium nitrite, the reduction of the MHb concentration under the action of vitamin K_3 leads to the conclusion that vitamin K_3 could act as a redox system and intervene in the electron transport chain like methylene blue.

The action of the reduced form of vitamin K_3 was demonstrated at high concentrations of initial MHb, the oxidizing effect occurring especially at low MHb concentrations.

The vitamin K_3 seems to have an important effect altering the haemoglobin-methaemoglobin equilibrium by means of several possible mechanisms where the influence on the glycolysis takes an important place. In the following paper the variation of the lactic acid/pyruvic acid ratio correlated with the glycolysis intensity, depending on the vitamin K_3 concentration added to the system will be reported.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1311–1314 (1967)

THE ACTION OF 2-METHYL-1,4-NAPHTHOQUINONE NATRIUM BISULPHITE ON HAEMOGLOBIN-METHAEMOGLOBIN EQUILIBRIUM*

III. THE EVOLUTION OF LACTIC ACID AND PYRUVIC ACID

R. OLINESCU, E. THOMAS, AL. CRISTEA and CL. NICOLAU

Centre for Radiobiology and Molecular Biology, Bucharest, P.O.B.160

Received April 8, 1967

An increase in the pyruvic acid concentration and a decrease in the lactic acid concentration are taking place under the action of vitamin K_3; these effects are partly inhibited when a concentration threshold is exceeded. Correlation with the evolution of Hb-MHb equilibrium brought new evidence for the interpretation given in the previous reports concerning the action of vitamin K_3 and red cells suspension.

In previous reports [1, 2] we examined the variations of O_2 and glucose consumption, of the weight of monophosphate shunt and of the Hb-MHb ratio, under the influence of different concentrations of vitamin K_3.

From the experimental data it resulted that vitamin K_3 exerts, on the studied parameters, an effect depending on concentration, i.e. under a certain threshold concentration it has a stimulating effect on the glycolysis process, purveyor of coenzymes which are necessary for the activity of methaemoglobin reductase system; over this concentration vitamin K_3 exerts an obvious inhibiting action.

In order to obtain some additional information on the change in the glycolysis process induced by vitamin K_3, in the present report we followed the variation of lactic and pyruvic acid concentrations, the evolution of these parameters reflecting the intensity of glycolysis as well as the $NADH/NAD^+$ ratio.

---

* This work was supported in part by the International Agency of Atomic Energy, Vienna, through the Research Contract RB/228.

[1] R. Olinescu, E. Thomas, Al. Cristea and Cl. Nicolau, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1299 (1967).

[2] R. Olinescu, E. Thomas, Al. Cristea and Cl. Nicolau, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1307 (1967).

EXPERIMENTAL

The variation of lactic and pyruvic acid concentrations within the red cells under the influence of vitamin K_3 was investigated on a red cell suspension prepared under the conditions described in paper I of this series.

The lactic acid dosage was performed according to Chagnon *et al.* method [3] and that of the pyruvic acid — according to Friedman. [4]

The process was followed for 3 hours, the dosage of lactic and pyruvic acid concentrations taking place every 30 minutes.

RESULTS

In table 1 there are shown the results of lactic and pyruvic acids determinations in the absence and in the presence of different concentrations of vitamin K_3, methylene blue and simultaneously added vitamin K_3 and methylene blue in a red cells suspension with an initial methaemoglobin of 20% and 70%.

By examining the values of pyruvic acid concentration under different conditions it resulted that under the action of vitamin K_3 a continuous increase in the pyruvic acid yield takes place in the investigated period, irrespective of the initial methaemoglobin percentage.

When methylene blue was added in low concentrations, in methaemoglobinized red cells the rate of pyruvic acid formation increased, but it decreased when the added concentrations were higher than 10^{-5} M. When methylene blue and vitamin K_3 were simultaneously added, the corresponding concentration threshold was 10^{-5} M vitamin K_3 + 10^{-4} M methylene blue.

In the presence of vitamin K_3, the lactic acid level is continuously increasing in time within red cells, but slower than in the absence of the disturber. The aspect of the curves is little affected by the initial different percentage of MHb. However the lactic acid concentration increased up to the mentioned threshold, so much slower as the vitamin K_3 concentration was higher.

The opposite effect of methylene blue concentrations can be explained by the exceeding of the 10^{-4} M concentration threshold and by the specific effect of this disturber.

The simultaneous addition of vitamin K_3 and methylene blue in high concentrations induced a slighter increase in the final values of lactic acid than the low concentrations ones, since the mentioned threshold had been exceeded.

In order to interpret more completely these data, the lactic/pyruvic acid ratio expressing the approximate evolution of the $\frac{(\mathrm{NADH})}{(\mathrm{NAD})}$ ratio was calculated.

In table 1 there are also shown the variation of $\frac{L}{P} = \frac{\text{lactic acid}}{\text{pyruvic acid}}$ ratios in the different examined conditions.

---

[3] J. Chagnon, J. Jeandet and H. Lestradet, *Rev. Et. Clin. Biol.*, 6, 953 (1961).

[4] T. E. Friedman and G. E. Hangen, *J. biol. Chem.*, **147**, 415 (1943).

Table 1

Pyruvic and lactic acids concentrations in a red cells suspension in 0.15 M phosphate buffer pH 7.4; glucose 2.8×10^{-2} M, in the absence and in the presence of vitamin K_3 (1) or of methylene blue (2)

Analysed situation	Concentrations of added disturber M	Pyruvic acid mg/ml						Lactic acid mg/ml						Lactic acid/Pyruvic acid ratio					
		Time in minutes																	
		0′	30′	60′	90′	120′	180′	0′	30′	60′	90′	120′	180′	0′	30′	60′	90′	120′	180′
Low initial concentration of MHb $C_2 = 0$	$C_1 = 0$	6	6	6	6	7	7	96	168	268	312	386	540	7.7	28	45	52	65	75
	$C_1 = 10^{-5}$	6	12	16	24	28	36	90	155	270	330	380	497	15	12.5	17	14	13.5	14
	$C_1 = 10^{-4}$	7	9	18	24	30	47	90	145	253	285	322	412	13	16	14	12	11	9
	$C_1 = 10^{-3}$	8	18	34	49	66	87	88	115	247	275	315	388	11	6.5	7.3	5.7	4.8	4.4
	$C_1 = 6 \times 10^{-3}$	9	17	57	47	63	82	83	110	240	270	308	370	22	[illegible].5	6.5	5.6	4.9	4.5
Previous methaemoglobinization $C_2 = 0$	$C_1 = 0$	13	15	18	22	26	36	90	150	208	255	340	393	7	10	11.5	11.5	13	11
	$C_1 = 10^{-5}$	8	14	32	42	47	65	80	175	185	210	270	360	10	10.5	5.8	5	5.4	5.2
	$C_1 = 10^{-3}$	10	17	43	61	82	102	75	125	175	200	260	340	7.5	7.4	4	3.3	3.2	4.1
	$C_1 = 6 \times 10^{-3}$	9	15	40	60	79	89	70	110	160	180	250	330	8	7.4	4	3	3.2	3.7
Previous methaemoglobinization $C_1 = 0$	$C_2 = 10^{-6}$M	8	25	36	42	47	75	70	120	155	240	330	382	8.8	4.8	4.1	5.7	7.0	5.1
	$C_2 = 10^{-5}$M	11	20	27	35	38	53	87	143	175	250	340	415	8	7.1	6.5	7.1	9	7.9
	$C_2 = 10^{-4}$M	11	16	18	21	24	38	94	167	116	265	347	437	8.5	10	11	12.5	14.5	11.5
	$C_2 = 6 \times 10^{-3}$M	10	17	28	40	48	60	89	140	180	260	330	410	8.9	8.2	6.5	6.5	6.9	6.8
Previous methaemoglobinization	$C_1 = 10^{-5}$M $C_2 = 10^{-6}$M	7	17	28	35	38	40	115	220	313	350	393	480	16.5	13	15	10	10.2	12
	$C_1 = 10^{-3}$M $C_2 = 10^{-6}$M	7	18	31	38	40	43	105	200	293	314	380	450	15	11	9.4	8.4	9.5	10.4
	$C_1 = 10^{-5}$M $C_2 = 10^{-4}$M	8	28	42	59	68	78	75	125	190	250	330	362	9.4	4.5	4.5	4.2	4.9	4.7
	$C_1 = 10^{-3}$M $C_2 = 10^{-4}$M	8	28	38	55	64	73	70	100	140	220	310	342	8.8	2.9	3.7	4	4.8	4.7

The mean standard relative error for the pyruvic acid concentration measurements is 7.3%; for the lactic acid concentrations measurements is 8.5%.

DISCUSSION

By comparing the evolution of pyruvic and lactic acids with that of methaemoglobin (note II), the presence of a parallelism between the curves of the pyruvic acid and methaemoglobin and an evolution in the opposite direction of lactic acid and methaemoglobin was observed, when vitamin K_3 is added in the first series of experiments.

In red cells with normal MHb percentage in contact with glucose in excess from the medium, the L/P ratio decreases due to vitamin K_3, this meaning a deficiency in the transforming capacity of the pyruvic to lactic acid because of the reducers' shortage. After a 3 hours period the value of the ratio comes back to its normal values.

When red cells have an abnormal percentage of methaemoglobin, the glucose consumption increases roughly parallelly to the concentration of vitamin K_3. In this case also, the L/P ratio decreases when vitamin K_3 concentration increases, due to the same cause as in the first series of experiments.

By comparing the data on the ratio variation and that of the glucose consumption in the second series of experiments, it resulted that previous nitrification decreases the L/P ratio since the nitrification was able to induce a compensatory enhancement of glycolysis yielding additional reducer, mainly during the first 60 minutes. Thus, in concentrations of $10^{-4} - 10^{-5}$M, vitamin K_3 quickly decreased the ratio the first moments, bringing about an enhancement of glycolysis as a result of the reducer consumption induced by vitamin K_3. After 30 minutes, vitamin K_3 increased the transformation capacity of the pyruvic to lactic acid.

The lactic/pyruvic acid ratio values did not tend finally towards normal values because of the pyruvic acid accumulation, induced by accelerated glycolysis, as well as by the diminution of the rate of its transformation into lactic acid.

For high concentrations of vitamin K_3 the rate of lactic and pyruvic acids transformations lowered because the glycolysis was inhibited. Further, as the L/P ratio continuously decreased, the reducers' deficit became greater.

The methylene blue considerably enhances the shunt (producing NADPH). In low concentrations ($< 10^{-6}$ M) it inhibits like vitamin K_3 the transformation of pyruvic into lactic acid, while in high concentrations ($> 10^{-6}$ M) an opposite effect is induced by the reduced forms of the methylene blue.

When methylene blue and vitamin K_3 are simultaneously added, the oxidizing effect of the disturbers will be dominant as it results from the L/P ratio diminution due to the decrease in the reducers' concentration.

In conclusion, the variation of the L/P ratio (reflecting the variation of NADH/NAD ratio) correlated with the evolution of other parameters under consideration illustrates more completely the phenomenon.

These data offer the experimental support for the interpretation and the setting up of a kinetic scheme of the processes taking place within the red cell in the absence as well as in the presence of radiosensitizing substances.

Revue Roumaine de Chimie. 12. 1315–1329 (1967)

THE ACTION OF 2-METHYL-1,4-NAPHTHOQUINONE NATRIUM BISULPHITE ON HAEMOGLOBIN-METHAEMOGLOBIN EQUILIBRIUM *)

IV. QUALITATIVE ANALYSIS OF KINETIC EQUATIONS

AL. CRISTEA, R. OLINESCU, E. THOMAS and CL. NICOLAU

Centre for Radiobiology and Molecular Biology, Bucharest

P.O.B. 160

Received April 8, 1967

The qualitative interpretation from notes I–III is presented in the form of a kinetic scheme. involving the main chemical reactions within the red cell, under the action of vitamin K_3. The corresponding system of kinetic equations is interpreted as a cybernetic scheme of automatic regulation. The qualitative analysis of the non-linear system of differential equations represents a first justification of the kinetic scheme. The nature of the evolution in time of equations solutions is in satisfactory agreement with the evolution of the analyzed quantities.

In previous notes [1-3] we presented new experimental data regarding the influence of vitamin K_3 on red cell, on some important parameters of erythrocyte metabolism : oxygen, and glucose consumption, the weight of monophosphate shunt, methaemoglobin concentration, pyruvic and lactic acids concentrations.

In figures 1a and 1b are succinctly shown the experimental data obtained. They show that for vitamin K_3 added in concentrations which are not too high, enhancements of metabolic processes are taking place. On the other hand, inhibitions at high concentrations of naphthoquinone are observed. In low concentrations of initial methaemoglobin a partial methaemoglobinization takes place ; in high initial methaemoglobin concentration, a low vitamin K_3 concentration could reduce the methaemo-

---

*) This work was supported in part by the International Agency of Atomic Energy, Vienna, through the Research Contract RB/228.

[1] R. Olinescu, E. Thomas, Al. Cristea and Cl. Nicolau, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1299 (1967).

[2] R. Olinescu, E. Thomas, Al. Cristea and Cl. Nicolau, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1307 (1967).

[3] R. Olinescu, E. Thomas, Al. Cristea and Cl. Nicolau, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1311 (1967).

globin. Irrespective of the initial methaemoglobin concentration, at high vitamin K_3 concentrations, methaemoglobin forms continuously.

In the previously mentioned notes$^{1-3}$ these processes were interpreted in the following way : the added redox systems, act either directly on the Hb-MHb system, or indirectly, by oxidizing the natural reducers from the red cell. As a result, glycolysis was enhanced at low concentrations of oxidizers, with an effective compensation ; in high concentrations, vitamin K_3 inhibits the activity of some glycolytycal enzymes. At initial high methaemoglobin concentrations, vitamin K_3 could intervene as an effective intermediate in MHb reduction, the not too high concentrations of disturbing substances expressing themselves by reducing properties, possibly also by direct intervention of the reduced forms.

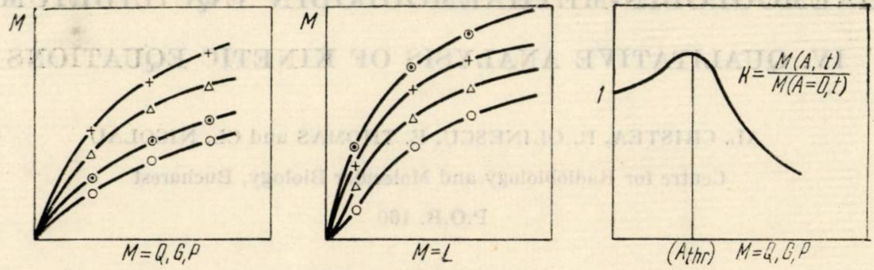


Fig. 1a. — Summary of experimental data. Dependence of : oxygen and glucose consumption (Q,G), lactic and pyruvic acids concentrations (L, P), weight of the monophosphate shunt (π) on time and disturber concentration (A) ; ⊙—⊙—⊙—⊙—⊙ $A = 0$; ×—×—×—× $A < A_{\text{thr}}$; △—△—△—△ $A > A_{\text{thr}}$; ○—○—○—○ $A \gg A_{\text{thr}}$.

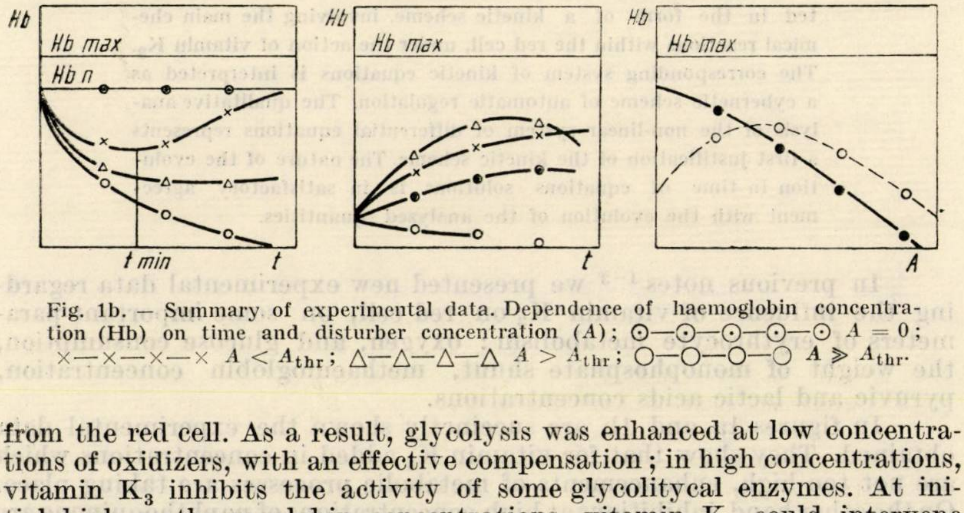


Fig. 1b. — Summary of experimental data. Dependence of haemoglobin concentration (Hb) on time and disturber concentration (A) ; ⊙—⊙—⊙—⊙—⊙ $A = 0$; ×—×—×—× $A < A_{\text{thr}}$; △—△—△—△ $A > A_{\text{thr}}$; ○—○—○—○ $A \gg A_{\text{thr}}$.

In the present note we use the experimental data presented in order to set up a kinetic scheme, including the chemical reactions considered as basic in the evolution of the Hb $\rightleftarrows$ MHb equilibrium in our conditions. A rather unusual method has been employed to this purpose, namely the qualitative study of the systems of non-linear differential equations, used in biophysics in the analysis of some reactions giving periodical changes of reactants concentrations.

In the following note (V) we will use the equations and experimental data processed by means of a digital computer for the determination of rate constants intervening in the kinetic scheme. Numerical studies of this kind were made in bionics [4] in connection with the modelling of processes of cell-regulation [5] and even in quantitative studies of glucidic metabolism in ascites. [6] A cybernetic interpretation of the red cell response to vitamin K_3 administration will be also given.

The kinetic scheme

There are three main groups of reactions.

I. — *Reactions determining the Hb $\rightleftarrows$ MHb equilibrium*

$$2\,\mathrm{Hb} \xrightarrow[1/2\,O_2]{k_1} 2\,\mathrm{MHb}$$

$$2\mathrm{MHb} + \mathrm{NADH_2} \xrightarrow{k_{2D}} 2\mathrm{Hb} + \mathrm{NAD}(\mathrm{NAD\ is\ } E'_D \mathrm{\ coferment})$$

$$2\mathrm{MHb} + \mathrm{NADPH_2} \xrightarrow{k_{2T}} 2\mathrm{Hb} + \mathrm{NADP}(\mathrm{NADP\ is\ } E'_T \mathrm{\ coferment})$$

$$\mathrm{MHb} + \mathrm{GSH} \xrightarrow{k_{2G}} \mathrm{Hb} + 1/2\,\mathrm{GSSG}$$

$$2\,\mathrm{MHb} + A^i_{\mathrm{red}} \underset{k_{1i}}{\overset{k_{2i}}{\rightleftarrows}} 2\,\mathrm{Hb} + A^i_{\mathrm{ox}} + 2\mathrm{H_2O}$$

Notations

Haemoglobin = Hb
Methaemoglobin = MHb
Methaemoglobin reductase $\mathrm{NADH_2}$ dependent = E'_D
Methaemoglobin reductase $\mathrm{NADPH_2}$ dependent = E'_T
Reduced form of the substance introduced into the system = A^i_{red}
Oxidized form of the substance introduced into the system = A^i_{ox}
Diphosphopyridine nucleotide = $\mathrm{NAD/NADH_2}$ ($= R_0 - R/R$)
Triphosphopyridine nucleotide = $\mathrm{NADP/NADH_2}$ ($= R_0 - R/R$)
Glutathione = GSSG/2GSH

The reactions from I describe the setting up of the redox equilibrium of haemoglobin; the redox equilibrium of vitamin K_3 and of other added oxidizers is influenced by the reactions from II.

---

[4] "Problemy bioniki", Izd. "Mir", Moscow, 1965, p. 242.
[5] Z. Simon, *J. Theoret Biol.*, **8**, 258 (1965).
[6] D. Garfinkel, *J. biol. Chem.*, **236**, 112 (1964).

II. — *Reactions determining the setting up of* $A^{i}_{\text{red}} \rightleftarrows A_{\text{ox}}$

$$A^{i}_{\text{ox}} + \text{NADH}_2 \underset{k^{i}_{-3D}}{\overset{k^{i}_{3D}}{\rightleftarrows}} A^{i}_{\text{red}} + \text{NAD}$$

$$A^{i}_{\text{ox}} + \text{NADPH}_2 \underset{k^{i}_{-3T}}{\overset{k^{i}_{3T}}{\rightleftarrows}} A^{i}_{\text{red}} + \text{NADP}$$

$$A^{i}_{\text{ox}} + 2\text{GSH} \underset{k^{i}_{-3G}}{\overset{k^{i}_{3G}}{\rightleftarrows}} A^{i}_{\text{red}} + \text{GSSG}$$

$$A^{i}_{\text{red}} + 1/2\text{O}_2 \xrightarrow{k'_{4}i} A^{i}_{\text{ox}} + \text{H}_2\text{O}$$

$$A^{i}_{\text{ox}} + A^{j}_{\text{red}} \underset{k^{ij}_{-5}}{\overset{k^{ij}_{5}}{\rightleftarrows}} A^{i}_{\text{red}} + A_{\text{ox}}$$

$$A^{i} \xrightarrow[k_5]{} \overline{A}^{i}$$

Notations

Metabolization products = $\overline{A}^{i}$

The substance added to the system = A^{i}

Its oxidized form = A^{i}_{ox} $(= \text{A}_0 - \text{A})$

Its reduced form = A^{i}_{red} $(= \text{A})$

Finally, the processes related to glycolysis (to reducers yield and to various cellular consumption of reducers, ruling out those of haemoglobin's recover) are shown by the reactions in III

III. — *Glycolysis and other cellular processes*

Gluc $\rightleftarrows$ 2G3P (Embden-Meyerhoff pathway)

$3\ \text{O}_2 + \text{Gluc} + 6\text{NADP} \rightleftarrows \text{G3P} + 6\text{NADPH}_2 + 3\ \text{CO}_2$(Monophosphate pathway)

$\text{G3P} + \text{NAD} \rightleftarrows \lambda$ Pyr. Ac + $\text{NADH}_2 + (1-\lambda)2-3$ Phosph. Glyceric Ac.

$$\text{Pyr. Ac.} + \text{NADH}_2 \underset{k_{-7D}}{\overset{k_{7D}}{\rightleftarrows}} \text{Lact. Ac.} + \text{NAD}$$

$$\text{Pyr. Ac.} \xrightarrow{k_7} \overline{\text{Q}}\,;\ \text{Lact. Ac.} \xrightarrow[\text{Diffusion}]{k_{i}} \text{outer}$$

$$\text{GSSG} + \text{NADPH}_2 \rightleftarrows 2\text{GSH} + \text{NADP}$$

$$\text{NADH}_2 \xrightarrow[k_{10D}]{M} \text{NAD}$$

$$\text{NADPH}_2 \xrightarrow[k_{10T}]{M} \text{NADP}$$

$$2\text{GSH} \xrightarrow[k_{10G}]{M} \text{GSSG}\,;\ A^{i}_{\text{red}} \xrightarrow[k_{10A}]{M} A^{i}_{\text{ox}}$$

Notations

Glucose = Gluc.
Glyceraldehide 3 Phosphate = G3P
Pyruvic Acid = Pyr. Ac (=P)
Lactic Acid = Lact. Ac. (=L)
Other products = $\bar{Q}$
Glutathione = GSSG/2GSH
Other systems consuming reducers = M

The glycolysis is schematically represented by several overall stages, related to the reducers yield and to the quantities experimentally available: pyruvic and lactic acids concentrations. It is seen, that the reactions were generally written as reversible reactions; but in enzymic reactions, the specificity imposes irreversibility. Hence, redox systems intervene simultaneously both by oxidation and by reduction; predominant is one or another of these actions, depending upon the initial conditions.

In the kinetic equations associated with the written reactions, the enzymatic reactions rates are expressed by the generalized Michaelis-Menten formula where the enzymes or enzymatic systems were denoted by the symbol of the co-enzyme (we considered that the concentration of oxidized and reduced forms of these substances related to the apo-enzyme is a constant fraction of the respective concentration present in the whole cell). These equations are given in IV.

IV. — *Kinetic equations associated with the reactions determining the haemoglobin-methaemoglobin equilibrium.*

1 $$\frac{d(\mathrm{Hb})}{dt} = -k_1(\mathrm{Hb}) + f_{2D}[(\mathrm{NADH_2})^{\star},\ (\mathrm{MHb})] + f_{27}[(\mathrm{NADPH_2})^{\star},$$
$$(\mathrm{MHb})] + (\mathrm{MHb})\sum k'_{2i}(A^i_{\mathrm{red}}) - (\mathrm{Hb})\sum{}' k'_{1i}(A^i_{\mathrm{ox}})$$

2 $$\frac{d(Q\mathrm{o_2})}{dt} = 1/4k_1(\mathrm{Hb}) + 3\pi\,\frac{d(\mathrm{GLUC})}{dt} + \sum k_{4i}(A^i_{\mathrm{red}})$$

$$\frac{d(\mathrm{Pyr.\ Ac})}{dt} = (2-\pi)\lambda\ \frac{d(\mathrm{GLUC})}{dt} - f_{7D}[(\mathrm{NADH_2})^{\star},\ (\mathrm{Pyr.\ Ac.})] + f_{-7D}[(\mathrm{NAD})^{\star},$$
$$(\mathrm{Lact.\ Ac.})] - k_7\ \mathrm{Pyr.\ Ac.}$$

4 $$\frac{d(\mathrm{Lact.\ Ac.})}{dt} = f_{7D}[(\mathrm{NADH_2})]^{\star}\ (\mathrm{Pyr.\ Ac.})] - f_{-7D}[(\mathrm{NAD})^{\star},\ (\mathrm{Lact.\ Ac.})] - k_8(\mathrm{Lact.\ Ac.})$$

5 $$\frac{d(\mathrm{NADH_2})}{dt} \approx -\frac{d(\mathrm{NAD})}{dt} = -\ 1/2f_{2D}[(\mathrm{NADH_2})^{\star},\ (\mathrm{MHb})] - \sum_i k^i_{3D}(A^i_{\mathrm{ox}})(\mathrm{NADH_2}) +$$
$$+\sum k_{-3\mathrm{D}}(A^i_{\mathrm{re}}\ )(\mathrm{NAD}) + (2-\pi)\,\frac{d(\mathrm{GLUC})}{dt} - f_{7D}[(\mathrm{NADH_2})^{\star},\ (\mathrm{Pyr.\ Ac.})] + f_{-7D}[(\mathrm{NAD}),$$
$$(\mathrm{Lact.\ Ac.})] - k_{10D}(\mathrm{NADH_2})$$

$$6 \quad \frac{d(NADPH_2)}{dt} \approx -\frac{d(NADP)}{dt} = -1/2\, f_{2T}\,[(NADPH_2)^{\star}, (MHb)] - \sum k^{i}_{3T}(A^{i}_{ox})\,(NADPH_2) +$$

$$+ \sum_{i} k^{i}_{-3T}(A^{i}_{red})\ (NADP) + 6\pi\, \frac{d(GLUC)}{dt} - k_{10}(NADPH_2)$$

$$7 \quad \frac{d(A^{i}_{red})}{dt} = -\frac{d(A^{i}_{ox})}{dt} = k^{i}_{3D}\,(A^{i}_{ox})\,(NADH_2) - k^{i}_{-3D}(A^{i}_{red})\,(NAD) + k^{i}_{3T}(A^{i}_{ox})(NADPH_2) -$$

$$- k^{i}_{-3T}(A^{i}_{red})\,(NADP) - k_{4i}(A^{i}_{red}) + \sum_{j}\,[k^{ij}_{5}\,(A^{i}_{ox})(A^{j}_{red}) - k^{ij}_{5}\,(A^{i}_{red})\,(A^{j}_{ox})] -$$

$$- k_{10i}\,(A^{i}_{red}) + (Hb)\sum k'_{1i}(A^{i}_{ox}) - (MHb)\sum k_{2}(A^{i}_{red}).$$

Notations

π = The weight of monophosphate shunt $\qquad f_{\alpha}(ES) = \dfrac{k_{\alpha}E^{\star}S^{m}}{X^{m}_{\alpha} + S^{m}} \quad E^{\star} = \eta E$

$1 - \lambda = \dfrac{d}{dt}(2-3\ DPG)/\left[(2-\pi)\,\dfrac{d(GLUC)}{dt}\right]$ $\quad X_{\alpha}$ = Michaelis constant

E^{*} = Enzymes or bound coferment

S = Substratum

(PG) = 2 – 3DPG = 2 – 3 phosphogliceric acid

We expressed "phenomenologically" the glucose consumption on different ways, the glycolytic process, by the weight of monophosphate shunt (π). If ΔGluc, is the total consumption of glucose, on the pentosic shunt pathway $\pi\,\Delta$Gluc, and on the other pathway (1- π) ΔGluc, amounts of glucose are consumed. Similarly, the Rappoport's shunt has been considered schematically by introducing a mean λ value of the fraction from the trioses produce which directly turns into pyruvic acid. The different rates on the two paths, and the important accumulation of 2–3 phosphoglyceric acid determine the necessity of considering this shunt, account for the variations of the pyruvic and lactic acids' concentrations.

Supposing that the reaction between $NADPH_2$ and GSSG is rapid it may be assumed that the GSH "consumption" can be considered as an equivalent "consumption" of $NADPH_2$; thus, we exclude from the analysis of equations the GSH/GSSG system, increasing accordingly some rate constants, where $NADPH_2$ intervenes in the kinetic scheme.

V. – *Kinetic simplified equations*

$$\frac{dR}{dt} = \alpha(\pi)\frac{dGluc.}{dt} - \frac{1}{2}\,\frac{k_2 R(Hb_0 - Hb)^{P}}{\chi_2^{P} + (Hb_0 - Hb)^{P}} - k_{10}\,R - \theta\varphi - k_3(A_0 - A)R + k_{-3}\,A(R_0 - R) =$$

$$= \rho\,(R) - t\,(Hb,\ R) - \tau\,(R,A)$$

$$\frac{dA}{dt} = a(A) + k_3(A_0 - A)R - k_{-3}\,A(R_0 - R) + k'_1(A_0 - A)Hb - k'_2\,A\,(Hb_0 - Hb) =$$

$$= a(A) + \tau(R,A) + \theta(Hb,\ A)$$

$$\frac{\mathrm{dHb}}{\mathrm{d}t} = - k_1\mathrm{Hb} + \frac{k_2R(\mathrm{Hb}_0 - \mathrm{Hb})^P}{\chi_2^P + (\mathrm{Hb}_0 - \mathrm{Hb})^P} - k_1'(A_0 - A)\mathrm{Hb} + k_2'A(\mathrm{Hb}_0 - \mathrm{Hb}) =$$

$$= h(\mathrm{Hb}) + t(R, \mathrm{Hb}) - \theta(\mathrm{Hb}, A)$$

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = 1/4k_1\mathrm{Hb} + k_{10}'R + k_4A + \beta(\pi)\frac{\mathrm{d\ Gluc.}}{\mathrm{d}t}$$

$$\frac{\mathrm{dP}}{\mathrm{d}t} = \lambda\gamma(\pi)\frac{\mathrm{d\ Gluc.}}{\mathrm{d}t} - \varphi - k_7P\,;\quad \frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}t} = \varphi - k_8L \qquad \varphi = \frac{k_7\theta RP}{\chi_7 + P} - \frac{k_{-7}\theta(R_0 - R)L}{\chi_{-7} + L}$$

$$\frac{\mathrm{d\,(Gluc)}}{\mathrm{d}t} = \Phi\left(a + b\frac{(1-\theta)^n(R_0 - R)^n}{c + (1-\theta)^n(R_0 - R)^n}\right)\frac{\theta^m(R_0 - R)^m}{\mathrm{d} + \theta^m(R_0 - R)^m}g - k_g[\lambda P + (1-\lambda)(\mathrm{PG})] + \psi(R)$$

$$\Phi,\ \theta \leqslant 1 \quad \theta = \frac{\mathrm{NADH_2}}{\mathrm{NADH_2} + \mu\,\mathrm{NADPH_2}} \qquad \Phi = \text{efficiency factor of glycolysis}$$

$$\alpha,\ \beta,\ \gamma,\ \mu \sim 1 \qquad \mathrm{R_0} \geqslant \mathrm{R}$$

$$p, m, 1 + n \sim 3 \qquad \mathrm{A_0} \geqslant \mathrm{A}$$

$$\frac{\partial \mathrm{M}}{\partial A_0} \neq 0 \quad M = (a, b, c, d) \qquad \mathrm{Hb_0} \geqslant \mathrm{Hb}$$

ψ = terms for the utilisation of reducers storages

For a simpler qualitative analysis of the equations, we also presented simplified equations, which keep nevertheless their fundamental features. In these new equations a single redox *A* system and a single reducer *R* (with average properties) are considered. For the analysis of red cell response (by accelerating the glycolysis), taking into account the variation somewhat in the same sense of the ATP and reducers concentration, we proposed an expression for $\frac{\mathrm{d\ (GLUC)}}{\mathrm{d}t}$ where the consumption rates of glucose on both usual pathways were expressed as a function of the concentrations of co-enzymes oxidized forms (NAD and NADP) (See also appendix 1). A term describing also the feedback intensity of glucose recovery, has been introduced starting from the pyruvic acid and 2–3 phosphoglyceric acid. The previous equations reflect a certain internal structure of the red cell, appearing as an internal controlled system, the different substances and metabolic systems forming the parts (component blocks) of the red cell, considered as a continuous automaton.

We will consider that the central block is the glycolytic system, having as input the glucose concentration and as output the concentration of $\mathrm{NADH_2}$ and $\mathrm{NADPH_2}$ co-enzymes reduced forms (and ATP concentration). The reduced co-enzymes of the reducing MHb-systems influence in their turn the Hb-MHb system. All the three blocks : the block producing reducers, the reducers pool and the Hb-MHb system are under the direct influence of the external and internal disturbers (oxidizers) — the Hb-MHb system being considered separately. The system presents a feedback — the decrease of the reducers concentration enhances glycolysis, hence the reducers production, as a result of the increase of oxidated forms concentrations of the above co-enzymes (fig. 2).

The remainder of glycolytic variables are internal variables of the process ; the main variables intervening in the general control are the reducers concentrations of the system (more exactly the concentrations of the *R* reduced forms and of the oxidized ones $R_0 - R$). The disturbances are characterized by the concentrations of the reduced forms and oxidized A and A_0-A respectively. $A = \eta A_0$, η, is the fraction of reduced forms in the added redox system.

The reducers check the Hb-MHb equilibrium which tends to be shifted towards MHb by the permanent (O_2, etc.) or additional (vitamin K_3, Na nitrite or methylene blue) oxidizers ; the unfavourable shiftings of the equilibrium correspond to a decrease in the R, reducers concentration ; the red cell protect itself using the feedback mentioned for the partial compensation. Into kinetic equations, into the equation giving $\frac{d[\text{Gluc}]}{dt}$ was also introduced a factor starting to decrease from 1 to 0, over a certain intensity of the disturbances. Thus the compensatory effect of the feedback, is limited, because of the inhibitive effect of high concentrations of vitamin K_3 (see also appendix 1).

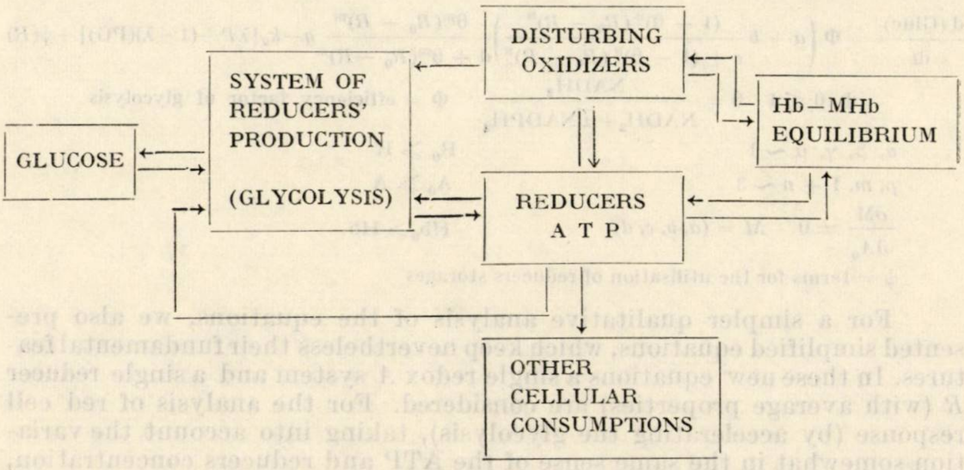


Fig. 2. – Cybernetic scheme of the considered system.

Such a schematic description of the red cell structure could be accounted for by the fact that having no more nucleus and finding itself in the last stage of its existance, the red cell might be presented as a simple automaton. The structure and the history of the red cell are reflected by the values of the kinetic constants.

The structure of this system provides a first qualitative indication on the efficiency of the kinetic scheme.

We shall begin by analyzing the fundamental interaction between reducers and oxidizers, the evolution of methaemoglobin concentration, the oxygen, glucose and other consumptions depending on the concentration of the reducer, the control parameter.

The respective equations from II can be simplified

$$\frac{dR}{dt} = \varphi(R,A) - A_0\psi(R,\eta)$$

$$\frac{dA}{dt} = A_0\psi(R,\eta)$$

supposing that over the studied period the metabolization of added substances was unessential (A_0 = constant). In $\psi(R,A)$ there are included the interaction terms between R and A. φ contains the normal terms of production and intracellular consumption of reducers. The Hb, MHb dependent terms are actually not sensible to the variation of the concentration of Hb :[(MHb) $(R) \simeq$ constant in the first series of experiment $\left(\frac{\mathrm{d(Hb)}}{\mathrm{d}t} < 0 ; \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t} < 0\right)$ at $t \geqslant 0$, (Hb) $\gg$ Michaelis constants in the second series] ; ψ has a weak dependence on the Hb concentration, the corresponding terms being neglected; (in appendix 1 a more detailed qualitative analysis without the presented simplifying assumption will be given).

Let us first consider that φ partially related to glycolysis would not be influenced by oxidizers. Hence $\frac{\partial \varphi}{\partial A_0} = 0$, the equation system reveals steady states for which :

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t} = 0$$

$$\varphi = \psi = 0 \quad (R = R_e\,,\ A = A_e)$$

(R_e, A_e values being obviously constant). The equilibrium concentration of R_e reducers is independent of the concentration A_0 of the oxidizers (R_e results from the same equation $\varphi(R) = 0$, as in the absence of the disturbers, (A_0=0)). This form of the equation $\psi\,(A,R) = 0$ is linear in A and $A_0 - A$; it results that η_e will always be the same (as value) irrespective of $A_0(A_e = \eta_e A_0)$.

In order to characterize the trajectories in the phase space (R,A) or (R,η) (A_0 = constant) we will analyse the stability of the steady state. We will consider the linearized equations system in the neighbourhood of this point; $R - R_e$, $A - A_e$ will depend exponentially on time, for instance : $R - R_e = \rho_1 e^{\lambda_1 t} + \rho_2 e^{\lambda_2 t}$; $\eta - \eta_e = n_1 e^{\lambda_1 t} + n_2 e^{\lambda_2 t}$. The condition giving the values of the λ exponents, fixing the evolution in time of R and A with respect to the equilibrium state is :

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial R} - \frac{\partial \psi}{\partial R}\right)_{R_e,\,\eta_e} (R - R_e) - \left.\frac{\partial \psi}{\partial A}\right|_{R_e,\,\eta_e} (A - A_e) = \lambda\,(R - R_e)$$

$$\left.\frac{\partial \psi}{\partial R}\right|_{R_e,\,\eta_e} (R - R_e) + \left.\frac{\partial \psi}{\partial A}\right|_{R_e,\,\eta_e} (A - A_e) = \lambda(A - A_e)$$

The quadratic secular equation :

$$\left|\begin{matrix} \frac{\partial \psi}{\partial A} - \lambda & \frac{\partial \psi}{\partial R} \\ -\frac{\partial \psi}{\partial A} & \frac{\partial \varphi}{\partial R} - \frac{\partial \psi}{\partial R} - \lambda \end{matrix}\right|_{R_e,\,\eta_e} = 0$$

According to V the product of the roots is positive and their sum negative

$$\frac{\partial\varphi}{\partial R} < 0; \quad \frac{\partial\psi}{\partial A} < 0; \quad \frac{\partial\psi}{\partial R} > 0 \quad (R = R_e,\ \eta = \eta_e)$$

It results that:

$$\lambda_1 \lambda_2 = 2 \frac{\partial\varphi}{\partial R} \frac{\partial\psi}{\partial A} \bigg|_{R=R_e, \eta=\eta_e} > 0$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \frac{\partial\varphi}{\partial R} - \frac{\partial\psi}{\partial R} + \frac{\partial\psi}{\partial A} \bigg|_{R_e,\ \eta_e} < 0, \lambda_i$$

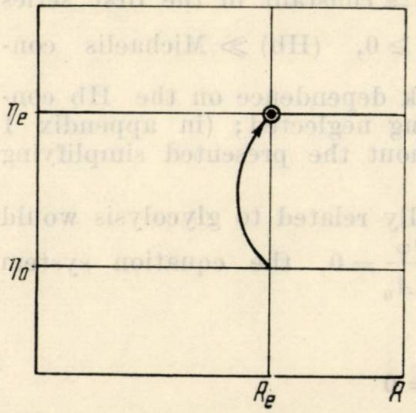


Fig. 3. — Trajectory in phase space (R,η) in the case $\frac{\partial\varphi}{\partial A_0} = 0$.

are negative, hence the equilibrium state is a stable knot, the trajectory in the phase space tends to the equilibrium state $(R_e,\ \eta_e)$ irrespective of A_0 (the amount of added disturber) (fig. 3).

Since at $t = 0$ the system is still undisturbed, the trajectory starts from the value $R = R_e$ $\eta = \eta_0$. From $\frac{dR}{dt}\Big|_{t=0} < 0$, $\frac{dA}{dt}\Big|_{t=0} > 0$ it results that the trajectory reflects a temporary decrease in R, returning then to R_e $\left(\text{first } \frac{dA}{dt} \text{ becomes 0, later } \frac{dR}{dt} > 0 : R \text{ increases, } \frac{dA}{dt} \text{ and } \psi \text{ remaining practically } 0\right)$ A, R tends monotonously towards the final values A_e, R_e (the natural reducers "reduce" the disturbing oxidized forms, being used until the acceleration of glycolysis compensates the enhanced consumption of natural reducers). The final increase in R can be explained also by the inactivating metabolism of the disturber, or by a special form of φ (see appendix 1).

Generally, by direct inhibitive action, the disturber reduces the intensity of reducers production and since the weak interaction terms *Hb-A* disappear — as negligible in the expression of ψ it results: $\frac{\partial\varphi}{\partial A_0} < 0$.

The indirect activation by feedback could mask this effect of direct inhibition, very weak at low concentrations of vitamin K_3.

In this case it results that both R_e and η_e would decrease when the A_0 concentration of disturber will increase; in the determinant previously written $-\frac{\partial\psi}{\partial A}$ will be replaced by the term still negative $-\frac{\partial\psi}{\partial A} + \frac{\partial\varphi}{\partial A}$; hence, λ_1, λ_2, will remain negative and the equilibrium state will be still a stable knot (fig. 4).

The trajectory will have hence the same aspect as before ; the reducers returning towards the end of the process to the initial values can no more reach them and R_e has lower values than in the previous case. It results that as long as a weak disturbance intervenes there exists an efficient feedback $\left(\text{even unexpectedly high for low } \frac{\partial \varphi}{\partial A_0}\right)$.

The trajectories in the phase space (figs. 3,4) are presented now in figure 5 showing the evolution in time of R and η for different A's. The same figure also shows the dependence of "final" values (of equilibrium) on the concentration of the disturber.

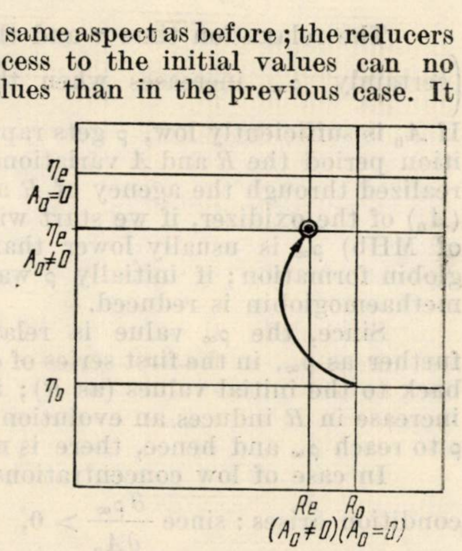


Fig. 4. — Trajectory in phase space (R,η) when $\frac{\partial \varphi}{\partial A_0} \neq 0$.

Analyzing the evolution of Hb-MHb equilibrium, it is seen that if we characterize it for instance by the haemoglobin percentage, ρ this will verify an equation that could be simplified without modifying the character of the solution of the form :

$$\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}t} + \frac{\rho}{\tau(R, A)} = \frac{\rho_\infty(R, A)}{\tau(R, A)}$$

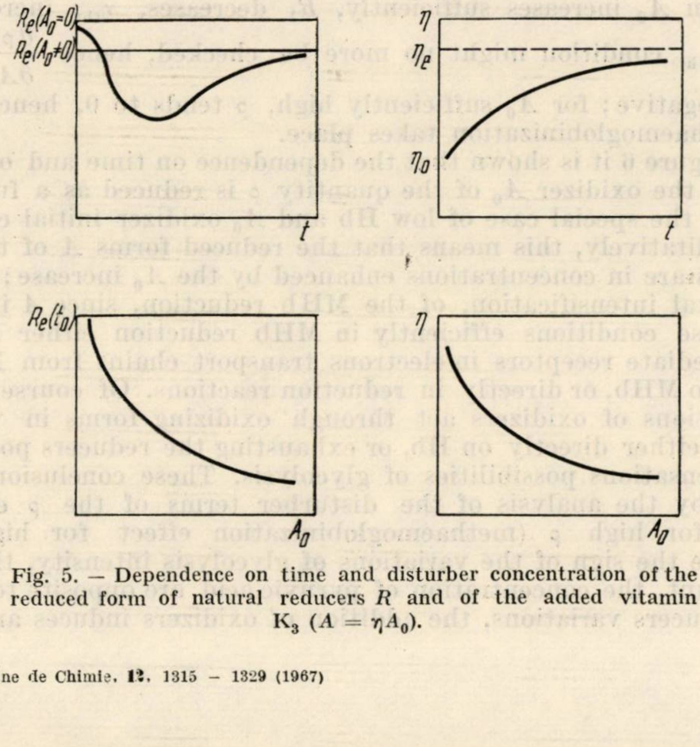


Fig. 5. — Dependence on time and disturber concentration of the reduced form of natural reducers R and of the added vitamin K_3 $(A = \eta A_0)$.

The relaxation time τ and the final value ρ_∞ depend upon R, A $\left(\text{certainly } \rho_\infty \text{ increases when there are more reducers } \frac{\partial \rho_\infty}{\partial R} > 0\right)$. If A_0 is sufficiently low, ρ gets rapidly nearer to ρ_∞ and if after a transition period the R and A variations are slow, ρ follows the ρ_∞ variation realized through the agency of R and A changes. In low concentrations (A_0) of the oxidizer, if we start with high Hb initial concentrations (low of MHb) ρ_∞ is usually lower than $\rho|_{t=0}$; it takes place a methaemoglobin formation; if initially ρ was low $(\rho|_{t=0} < \rho_\infty)$, part of the initial methaemoglobin is reduced.

Since, the ρ_∞ value is relatively rapidly reached, ρ developing further as ρ_∞, in the first series of experiments, after a decrease, ρ comes back to the initial values (as R); in a second series of experiments, the increase in R induces an evolution of the same type as the tendency of ρ to reach ρ_∞ and hence, there is no special qualitative expression.

In case of low concentrations of oxidizers for low $\rho|_{t=0}$ a special condition arises: since $\frac{\partial \rho_\infty}{\partial A_0} > 0$, the reduction is amplified by the increase in the oxidizer's concentration. The analysis of the ρ_∞ expression shows indeed that for low values of $\rho|_{t=0}$ and R_0 (realized by initial methaemoglobinization):

$$\eta > \eta_{\text{thr}} = \frac{R}{R + R_1(\rho|_{t=0}, A_0)}; \quad \frac{\partial R_1}{\partial A_0} < 0$$

η exceeds a threshold inverting thus the usual sign (negative) of $\frac{\partial \rho_\infty}{\partial A_0}$.

When A_0 increases sufficiently, R_1 decreases, η_{thr} increases and the $\eta > \eta_{\text{thr}}$ condition might no more be checked, hence $\frac{\partial \rho_\infty}{\partial A_0}$ is obviously negative; for A_0 sufficiently high, ρ tends to 0, hence a complete methaemoglobinization takes place.

In figure 6 it is shown that the dependence on time and on concentration of the oxidizer A_0 of the quantity ρ is reduced as a function of A_0 except the special case of low Hb and A_0 oxidizer initial concentration. Qualitatively, this means that the reduced forms A of the added substances are in concentrations enhanced by the A_0 increase; it results a paradoxal intensification, of the MHb reduction, since A intervenes under these conditions efficiently in MHb reduction either indirectly as intermediate receptors in electrons transport chains from NADH or NADPH to MHb, or directly in reduction reactions. Of course, the high concentrations of oxidizers act through oxidizing forms in very high amounts, either directly on Hb, or exhausting the reducers pools below the compensations possibilities of glycolysis. These conclusions can be obtained by the analysis of the disturber terms of the ρ equations, negative for high ρ (methaemoglobinization effect for high [Hb].

Since the sign of the variations of glycolysis intensity, the weight of the shunt, the concentration of pyruvic acid are opposite to the sign of the reducers variations, the addition of oxidizers induces an increase in the mentioned quantities as long as inhibitions specific to metabolic processes or total disturbance of the cellular condition do not occur. In this last case, the compensation possibilities of reducers consumption

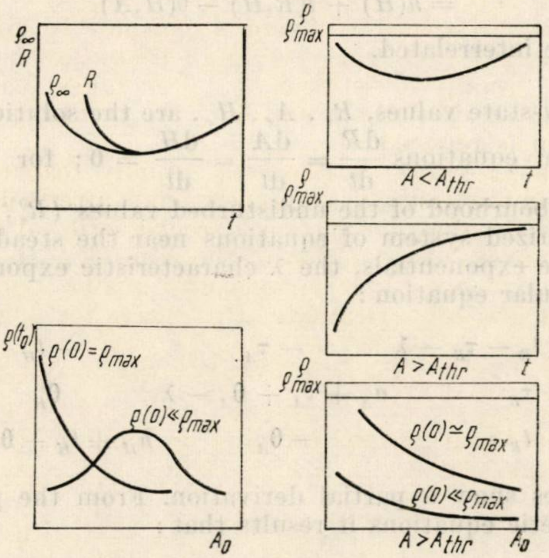


Fig. 6. — Dependence on time and disturber concentration of the Hb concentration (ρ) for different ratio A/A_{thr} values (A_{thr} is the disturber concentration threshold).

by the acceleration of glycolysis, are exceeded and a general poisoning occurs, when the mentioned threshold is exceeded. In these processes there may also occur metabolization of the added substance, reductions in time of A_0 — intensifying the final increase in the reducers. For the period when our investigations occurred, we consider that this process is not important.

The qualitative analysis accounts for the accuracy of the interpretation given to the processes and incites us to try determinations of the rate constants, to study the kinetic scheme by means of digital computers. This will represent the object of a report devoted to the numerical quantitative description of the processes induced in the red cell when oxidizers like vitamin K_3 are added.

APPENDIX 1

The qualitative analysis of the kinetic non-linear equations for Hb, R and A could be carried out without the above approximations taking into account the dependence of R and A equations, of the Hb concentration (the inner stable automaton parameters).

In the three equations written in the form

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t} = \rho(R) - t(R,H) - \tau(R,A); \ \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = a(A) + \tau(R,A) + \theta(H,A) \ \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} =$$

$$= h(H) + t(R,H) - \theta(H,A)$$

all variables are interrelated.

The steady-state values, R_e, A_e, H_e, are the solutions of the algebraic non-linear equations $\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = 0$; for low A_0's they are in the neighbourhood of the undisturbed values $(R_e^0, 0, H_e^0)$; considering the linearized system of equations near the steady-state values, the solutions are exponentials, the λ characteristic exponents being the roots of the secular equation:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \rho_R - t_R - \tau_R - \lambda & -\tau_A & -t_H \\ \tau_R & a_A + \tau_A + \theta_A - \lambda & \theta_H \\ t_R & -\theta_A & h_H + t_H - \theta_H - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

The indices show a partial derivation. From the presented form (IV) of the kinetic equations it results that:

$$\rho_R < 0;\ t_R > 0;\ \tau_R > 0;\ \tau_A < 0;\ a_A < 0;\ \theta_A < 0;\ \theta_H > 0;\ t_H < 0;\ \Delta(\lambda = 0) =$$

$$\Delta_3 = \begin{vmatrix} \rho_R & a_A & h_H \\ \tau_R & a_A + \tau_A + \theta_A & \theta_H \\ t_R + \tau_R & a_A + \tau_A & h_H + t_H \end{vmatrix} = \rho_R M_{11} - a_A M_{12} + h_H M_{13} < 0$$

$$M_{11},\ M_{13} > 0 \quad M_{12} < 0$$

$$\Delta_2 = \sum \begin{vmatrix} \alpha - \beta - \gamma & -\delta \\ \beta & \varepsilon + \delta - \varphi \end{vmatrix} = \sum \begin{vmatrix} \alpha - \beta - \gamma & -\delta \\ \alpha - \gamma & \varepsilon - \varphi \end{vmatrix} > 0$$

$$\alpha, \delta, \varepsilon, -\beta - \varphi < 0$$

$$\Delta_1 = \alpha + \beta + \gamma < 0 \quad \alpha, \beta, \gamma < 0$$

The consequence of the obvious relations:

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = \Delta_3 < 0;\ \sum \lambda_1 \lambda_2 = \Delta_2 > 0;\ \sum \lambda_1 = \Delta_1 < 0$$

is that the sign of the three discussed roots is negative, the steady-state values are stable $\rho - t = 0$ $a = 0$ $h + t = 0$ for the zero time; for high concentrations of Hb it results $\left.\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} = -\theta$, $\left.\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} = \theta + \tau$, $\left.\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} = -\tau$; τ, θ positive terms associated with the action of disturbers: $\left.\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} < 0$, $\left.\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} > 0$, $\left.\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}t}\right|_{t=0} < 0$.

The natural reducers are oxidized, the oxidized forms of the vitamin K_3 are reduced.
$\left.\frac{dR}{dt}\right|_{t=0} < 0$, R being decreased, ρ, the red cell's response is increased after a short delay; finally $\frac{dR}{dt} > 0, \to 0$.

[The fast setting up of the new redox equilibrium of the disturber $\left(\frac{dA}{dt} = 0,\right)$ the important inactivation of vitamin K_3 by the final metabolization and eventually the special form of $\rho\ (R)$ yielded a reversal of the $\frac{dR}{dt}$ sign; (R increases towards the final values, for low vitamin K_3 concentrations)]. The special forms of ρ mean either a dependence on $R\ (t - \tau)$ or a non-univocal dependence of $\rho\ (R)$ on R, the upper branch ensuring the coming back of the R values towards the normal values. If $R_e^0 - R > \Delta R$, $\rho\ (R)$ suddenly increases and remains constant or decreases slowly when R has increased, for a definite period or for a definite R interval. This form of R imposing the change of the sign of $\frac{dR}{dt}$, keeps the ρ_R negative sign, its continuity, the stability being not affected. The dependence of the phenomenological term $\frac{d\,\text{Gluc.}}{dt}$ on R, the kinetic scheme contain implicitly the above discussed form of ρ.

When we start with low concentrations of Hb, and vitamin K_3, $\frac{dH}{dt} > 0$, the MHb is reduced ($\theta < 0$).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1331 – 1338 (1967)

THE ACTION OF 2-METHYL-1,4-NAPHTHOQUINONE NATRIUM BISULPHITE ON HAEMOGLOBIN-METHAEMOGLOBIN EQUILIBRIUM*)

V. THE SPECIFICATION OF THE KINETIC SCHEME BY NUMERICAL CALCULATION OF THE RATE CONSTANTS USING THE CIFA-4 DIGITAL COMPUTER

AL. CRISTEA, R. OLINESCU, E. THOMAS and CL. NICOLAU

Centre for Radiobiology and Molecular Biology, Bucharest, P.O.B. 160

Received April 8, 1967

In this note we present a numerical method for calculating the concentrations of $NADH_2$, $NADPH_2$ and the reduced form of vitamin K_3 as well as of the rate constants, using the digital computer CIFA-4.

The qualitative analysis of the kinetic equations shows that the evolution of the unknown mentioned concentrations can be evaluated by means of two parameters : an intermediate and a final value of the deviation from the normal values.

These parameters and the rate constants were calculated so that the equations were satisfied with minimal errors, by an iterative scheme.

These values were tested by integrating the equations. The agreement of the measured with the predicted evolution of the concentrations is satisfactory.

As a consequence of previous works [1-4] and of the qualitative analysis presented in note IV and on the basis of its conclusions we worked out an approximate procedure for evaluating the kinetic constants (and other unknown quantities), using the CIFA-4 digital computer.

*) This work was supported in part by the International Agency of Atomic Energy, Vienna, through the Research Contract RB/228.

[1] R. Olinescu, E. Thomas, Al. Cristea and Cl. Nicolau, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1299 (1967).

[2] R. Olinescu, E. Thomas, Al. Cristea and Cl. Nicolau, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1307 (1967).

[3] R. Olinescu, E. Thomas, Al. Cristea and Cl. Nicolau, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1311 (1967).

[4] Al. Cristea, R. Olinescu, E. Thomas and Cl. Nicolau, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1315 (1967).

In order to reproduce the nature of the programmed algorithm, we will transcribe the system of kinetic equations presented in note IV as follows :

$$\frac{\mathrm{dHb}}{\mathrm{d}t} = A_0\,(\mathrm{Hb}) + \sum_i A_1^i\,(\mathrm{Hb}, R^i) - A_2\,(\mathrm{Hb}, I)\,; \frac{\mathrm{d}R^i}{\mathrm{d}t} =$$

$$= B_0^i\,(P, L, R^1) + B_1^i\,(G, R^i) - A_1^i\,(\mathrm{Hb}, R^i) - B_2^i\,(R^i, I) - G^i(R^i)$$

$$M + \frac{\mathrm{d}I}{\mathrm{d}t} = C_1\,(I) + A_2\,(\mathrm{Hb}, I) + \sum_i B_2^i(R^i, I)\,; \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = \sum_i D_1^i\,(\mathrm{Hb}, R^i) +$$

$$+ D_2\,(I)\,; \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \lambda_0\, B_1^i - B_0^i + E(P)\,; \frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}t} = B_0^i + F(L)$$

where A_0 is the oxidation term of Hb due to the oxygen, A_2 — that due to the disturber I introduced into the system, and A_1^i — the reduction term of MHb by the MHb reducing systems. B_1^i reflects the rôle of the glycolysis — up to the conversion stage of the pyruvate into lactate — in the determination of R^i reducers' concentration, B_0^i — the influence of reversible reactions between pyruvate and lactate, and B_2^i — the interaction of the reducers with the disturber ($R^1 = \mathrm{NADH}_2^{♀}$; $R^2 = \mathrm{NADPH}_2^{♀}$; $B_1^2 = B_0^2 = 0$). C_1 expresses the spontaneous oxidation of the redox form of the added disturbing redox system, D_1 and D_2, the part of the undisturbed red cell and of the disturber in the oxygen consumption while E (P), F (L), and G (R) reflect other possible changes of the P, L and R variables. As in the simplified system, from note IV, we consider for the time being a single oxidizer I_0 and a single disturber I. The term M reflects the metabolization of disturber, which inactivates it.

Without the oxidizer, the red cell is considered in a stationary condition, the derivatives $\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}$ are nil, the disturbing terms disappear ; the kinetic constants of the A_0, A_1, B_0^i, B_1^i, D_1, E and F terms must be determined in this case analyzing critically the literature data on the stationary values of different parameters, $\left(\mathrm{Hb},\ P,\ \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t},\ \frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}t}\right) = m$ and discussing the results we reported in previous notes by means of the kinetic equations. We will thus obtain the kinetic constants solving the linear system of the kinetic equations considered as equations for coefficients by the method of the least squares. The unknown disturbing terms A_2 and B_2^i (6 kinetic coefficients), C_1 (I) could be determined independently. The main effect of $\mathrm{NaNO_2}$ is the methaemoglobinization ; the rate constant can be appreciated in the absence of disturbers.

Under these conditions, the measured parameters are not constant, the functions $R^i(t)$ and I (t) are not determined experimentally. Hence, there are unknown both a series of variables of the kinetic equations system and the rate constants of the disturbing terms. But the qualitative analysis shows that the unknown functions assume a well-known evolution : a maximum deviation from the initial values and a partial drop to the initial values. The two characteristic parameters are :

the maximum intermediate and final deviations (in all six new unknown). In other cases, the same parameters give for a monotonous evolution intermediate and final values. Hence, the disturbance introduces twelve new unknown numerical values, if we suppose the remainder of the kinetic constants associated with the terms of the undisturbed case previously determined. The analysis is performed for low concentrations of vitamin K_3.

In order to determine the π_i parameters, we used the principle of their optimal choice, so that replacing the approximate values of the twelve π_i parameters, the error in the control of kinetic equations $E(M_i) = 0$, $\varepsilon^2 = \int \mathrm{d}t\, [E^2(\mathrm{Hb}) + E^2(I) + \sum_{i}^{2} E_i(R_i)]$ is$_{\text{minimal}}$

We did not consider the other equations, since they are either indirectly influenced by disturbers, or they have terms appearing in the considered equations (C_1 is proportional to D_2).

Hence the parameters are determined by means of a method similar to that of the least squares method.

$$\frac{\partial \varepsilon^2}{\partial \pi_i} = 0$$

$$\pi_i = (\Delta R^i_{\text{fin}}\ ,\ \Delta R^i_{\text{interm}}\ ,\ \Delta I_{\text{fin}}\ ,\ \Delta I_{\text{interm}}\ ,\ A_{2\pm},\ B^i_{2\pm})$$

$A_{2\pm}$, $B^i_{2\pm}$ being the coefficients of the positive and negative terms from A_2 and B^i_2 .

Calculating the previous derivatives and taking into account the system of kinetic equations, the following relations result specifying the values of the unknown parameters :

$$\int \mathrm{d}t\, \frac{\partial A_2}{\partial A_{2\pm}} (P_1 - P_2) = 0 \ [1] \quad \int \mathrm{d}t (P_2 - P^i_3)\, \frac{\partial B^i_2}{\partial B^i_{2\pm}} = 0 \ [2]$$

$$\int \mathrm{d}t \left(- P_1 \frac{\partial A^i_1}{\partial \Delta R^i_\alpha} + P^i_3 \frac{\partial P^i_3}{\partial \Delta R^i_\alpha} - P_2 \frac{\partial B^i_2}{\partial \Delta R^i_\alpha} \right) = 0 \ [3] \quad \int \mathrm{d}t \left(- P_1 \frac{\partial A_2}{\partial \Delta I_\alpha} + \right.$$

$$\left. + P_2 \frac{\partial P_2}{\partial \Delta I_\alpha} + \sum_i P^i_3 \frac{\partial P^i_3}{\partial \Delta I_\alpha} \right) = 0 \ [4]$$

where P_1, P_2, P^i_3 are the four parentheses occurring in the expression of "error" $\varepsilon.^2$

Since A_2, B^i_2 are linear functions of $A_{2\pm}$ $B^i_{2\pm}$ the equations (1) and (2) are linear in $A_{2\pm}$, $B^i_{2\pm}$ variables. The yield of reducers due to the glycolysis is directly determined from the experimental data and the dependence of the different terms is linear in R^i and I. If in an interpolation formula R, I depends linearly on its final and intermediate variations we will obtain also for ΔR^i_α and ΔI_α determined equations (this time non-linear). The times when ΔR^i_α, ΔI_α are maxima result from the experimentally measured quantities.

By performing the integration in equations (1), (2), (3), (4) we obtain a system of twelve algebraic equations for the twelve unknown parameters of higher degree (reaching up to the third degree in the ΔR^i_α and ΔI_α variables). The simplest method of solution is an iteration where, starting with certain initial values for ΔR^i_α and ΔI_α (evaluated on the basis of glycolysis acceleration and intensification of oxygen consumption), we determine the values of the other $A_{2\pm}$ $B^i_{2\pm}$ parameters solving algebraic linear equations. With these values we determine the ΔR^i_α and ΔI_α values and we may pass to a new iteration and so on.

After selecting the ΔR^i_α, ΔI_α values of the first iteration, in the next stages we could solve the equations giving new values ΔR^i_α, ΔI_α by means of a method of successive approximations, starting from the values obtained in the previous iteration, using for instance linearization. The twelve equations system was solved by means of the CIFA-4 digital computer.

Using these methods, associated with the data on the study "in vitro" of some reactions intervening in the system of kinetic equations we found the following values of the kinetic constants of different reactions, corresponding, as order of magnitude, to the literature data on some analogous processes "in vitro" and "in vivo".

Table 1

Values of main rate constants

Rate constants of spontaneous oxidations		Rate constants of the reactions between Hb-MHb system and other redox systems		Rate constants of the NADPH and NADH redox reactions	
k_1	$8 \times 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$	x_{2D}	$0.5 \times 10^{-3} \frac{\mathrm{M}}{l}$	k_{3D}	$7 \times 10^4 \frac{l}{\mathrm{M.min.}}$
$k_4(K_3\ \mathrm{red})$	$10 \times 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$	x_{2T}	$0.4 \times 10^{-3} \frac{\mathrm{M}}{l}$	k_{-3D}	$1.5 \times 10^3 \frac{l}{\mathrm{M.\ min}}$
$k_4(\mathrm{NADH})$	$25 \times 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$	k_{2D}	$2.4\ \mathrm{min}^{-1}$	k_{3T}	$5.7 \times 10^3 \frac{l}{\mathrm{M.\ min}}$
$k_4(\mathrm{NADPH})$	$30 \times 10^{-3}\ \mathrm{min}^{-1}$	k_{2T}	$0.44\ \mathrm{min}^{-1}$	k_{-3T}	$1.1 \times 10^2 \frac{l}{\mathrm{M.\ min}}$
		$k_1(K_3)$	$13.8 \frac{l}{\mathrm{M.min}}$		
		$k_2^{\varphi}(K_3)$	$23 \frac{l}{\mathrm{M.min}}$		

These kinetic constants describe the reactions "in vivo" between K_3 vitamin and bound coenzymes of the methaemoglobin reductases. The other kinetic constants have the common values used in the literature on the normal erythiocyte (in the absence of outer disturbers).

Table 2

Calculated concentrations of reducers

Initial concentration of Hb	The considered reducer	Total concentration of vitamin K_3, A_0																	
		$A = 0$						$A_0 = 10^{-5}$ M						$A_0 = 10^{-3}$ M					
		Time, min.						Time, min.						Time, min.					
		0′	30′	60′	90′	120′	180′	0′	30′	60′	90′	120′	180′	0′	30′	60′	90′	120′	180′
$(Hb)_{t=0} = 1.2 \times 10^{-3} \frac{M}{l}$	$NADH_2\ 10^{-6} \frac{M}{l}$	4	4	4	4	4	4	4	3.6	3.65	3.7	3.7	3.8	4	2.9	3.0	3.1	3.3	3.5
	$NADPH_2\ 10^{-6} \frac{M}{l}$	11	11	11	11	11	11	11	8.3	8.5	9.2	9.7	10.5	11	6.5	7.0	7.5	8.0	9.0
	$K_{3red}\ 10^{-5} \frac{M}{l}$	0	0	0	0	0	0	0.7	0.9	0.85	0.8	0.75	0.7	4	8.3	8.9	8.4	8.2	7.7
$(Hb)_{t=0} = 0.3 \times 10^{-3} \frac{M}{l}$	$NADH\ 10^{-6} \frac{M}{l}$	3.5	3.7	3.8	3.9	3.9	4	3.4	3.15	3.2	3.4	3.5	3.6	3.5	3.0	2.6	2.6	2.9	3.2
	$NADPH\ 10^{-6} \frac{M}{l}$	8.0	8.5	9.0	9.5	9.8	10.4	8.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	8.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5
	$K_{3red}\ 10^{-5} \frac{M}{l}$	0	0	0	0	0	0	0.6	0.7	0.6	0.50	0.5	0.5	4.0	7.5	8.1	7.8	7.5	7.2

We set up these values calculated for different conditions, averaging the individual values.

The accuracy of the approximation performed in the setting up of the kinetic scheme and later in the analysis of kinetic equations was

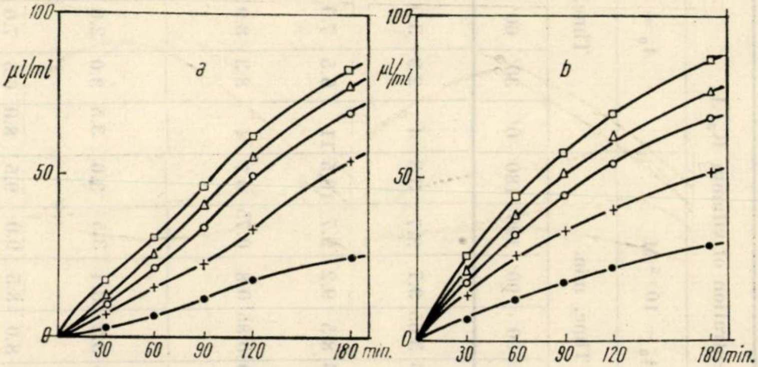


Fig. 1. — Variation of oxygen consumption in a red cell suspension in 0.15 M phosphate buffer, pH = 7.4 glucose 2.8×10^{-2} M ●——● in the absence and in the presence of vitamin K_3 x——x 3.8×10^{-5} M, ○——○ 3.8×10^{-4} M, □——□ 3.8×10^{-3} M, △——△ 5×10^{-3} M, concentrations. *a*, experimentally determined values; *b*, theoretically determined values

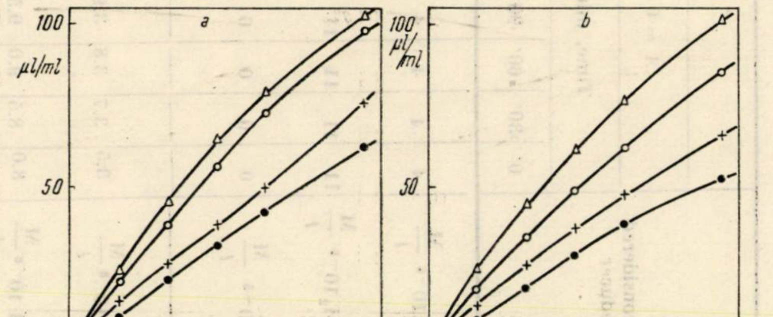


Fig. 2. — Variation of oxygen consumption in a red cell suspension in 0.15 M phosphate buffer, pH = 7.4 glucose 2.8×10^{-2} M, previously methaemoglobinized ●——● in the absence and in the presence of vitamin K_3, x——x 3.8×10^{-5} M, △——△ 3.8×10^{-4} M, ○——○ 5×10^{-3} M, concentrations. *a*, experimentally determined values; *b*, theoretically determined values

checked up by integrating the kinetic equations with the previous kinetic constants also by means of the CIFA-4 digital computer. As initial conditions were considered normal values (in case of low MHb concentrations); in the other case of previous methaemoglobinization, the approximate correlation established from the analysis of the first case between the quantities R^i, I, and Hb, G and others was used in order to give the initial conditions for the reduced form of NAD, NADP and vitamin K_3 (by tests this approximation was improved).

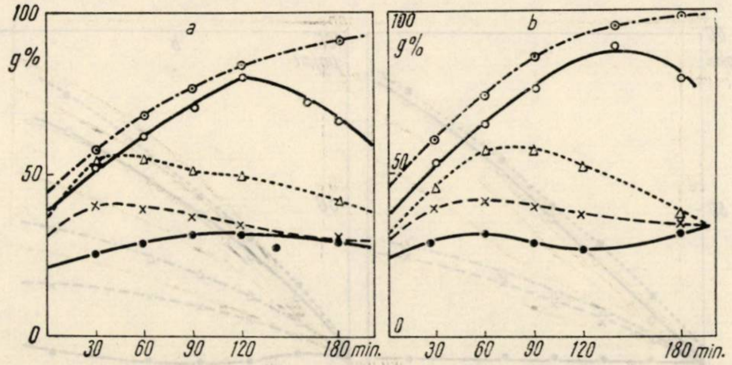


Fig. 3. — Variation of methaemoglobin percentage in a red cell suspension in 0.15 M phosphate buffer, pH = 7.4 glucose, 2.8×10^{-2} M ●———● in the absence and in the presence of vitamin K_3 ×— — —× 3.8×10^{-5} M △------△ 3.8×10^{-4} M, ○———○ 10^{-3} M ⊙—·—·—⊙ 5×10^{-3} M, concentrations. *a*, experimentally determined values; *b*, theoretically determined values

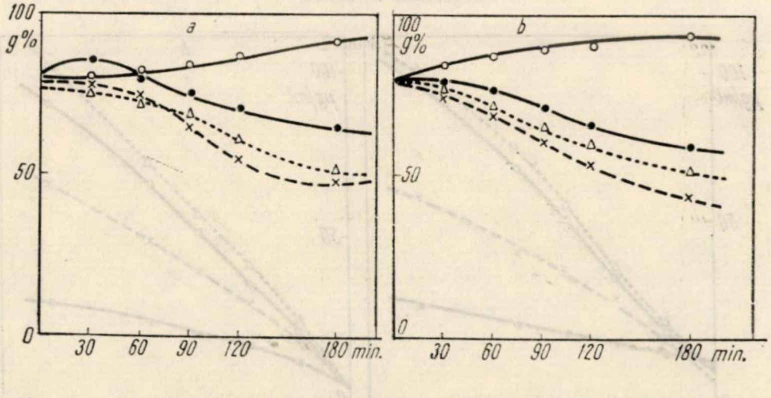


Fig. 4. — Modification of methaemoglobin percentage in a red cell suspension in 0.15 M phosphate buffer, pH = 7.4 glucose 2.8×10^{-2}M previously methaemoglobinized in the absence ●———● and in the presence of vitamin K_3. △------△ 3.8×10^{-5} M, ×— — —× 3.8×10^{-4} M, ○———○ 5×10^{-3} M, concentrations. *a*, experimentally determined values; *b*, theoretically determined values

Generally, a satisfactory consistency is obtained reflected in figures 1–6, where there are simultaneously shown the measured and calculated evolutions of the different parameters.

In conclusion, in these five reports, we have shown that vitamin K_3 activates the red cell mainly indirectly, after the direct oxidation of the MHb reducing systems. In high concentrations vitamin K_3 induces inhibitions of some principal enzymes. If at low concentrations the red cell is activated by the efficient and rapid compensation of the disturbances due to vitamin K_3, in high concentrations a general inhibition takes place, leading to a severe disturbance of the red cells' condition.

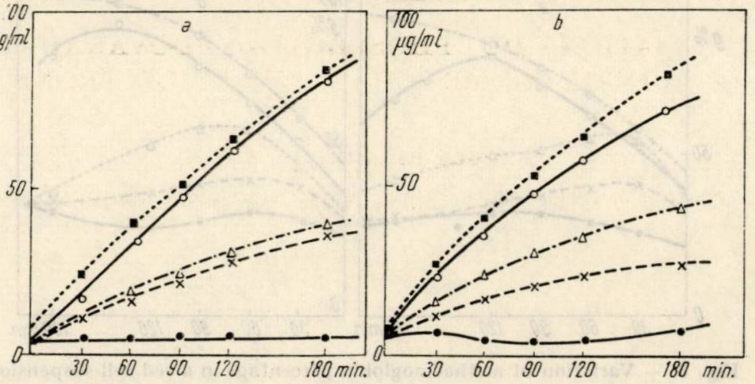


Fig. 5. — Variation of pyruvic acid concentration in a red cell suspension in 0.15 M phosphate buffer, pH = 7.4 glucose 2.8×10^{-2} M, ●——● in the absence and in the presence of x— — —x 3.8×10^{-5} M, △—·—·—△ 3.8×10^{-4}M, ◆— — —◆ 3.8×10^{-3} M, ○——○ 5×10^{-3} M, vitamin K_3. *a*, experimentally determined values ; *b*, theoretically determined values

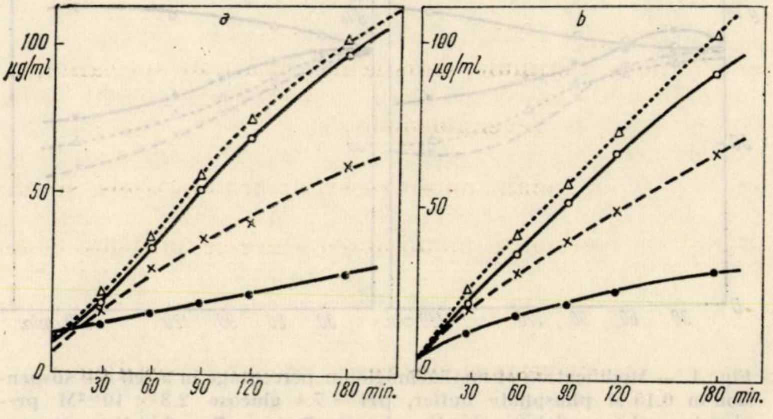


Fig. 6. — Variation of pyruvic acid concentration in a red cell suspension, in 0.15 M phosphate buffer ; pH = 7.4 glucose 2.8×10^{-2} M, previously methaemoglobinized ●——● in the absence and in the presence of x— — —x 3.8×10^{-5} M, △··········△ , 3.8×10^{-4} M, ○——○ 3.8×10^{-3} M vitamin K_3. *a*, experimentally determined values ; *b*, theoretically determined values

A kinetic scheme was established, which allowed a unitary interpretation of the phenomena observed in connection with the influence of vitamin K_3 on the red cells.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1339 – 1345 (1967)

L'UTILISATION DES HÉTÉROPOLYCOMBINAISONS COMME ÉCHANGEURS D'ÉLECTRONS. I

L'UTILISATION DU PHOSPHOMOLYBDOVANADATE DE QUININE COMME ÉCHANGEUR D'ÉLECTRONS

RALUCA RIPAN et AL. SUTEU

Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, str. Donáth 59–65

Reçu le 9 mai 1967

Dans le présent travail on montre que le phosphomolybdovanadate de quinine se comporte en tant qu'échangeur d'électrons. On détermine la capacité dynamique de réduction et d'oxydation de l'échangeur, par rapport aux ions Fe^{3+} et Fe^{2+} et la capacité dynamique d'oxydation exercée sur l'acide ascorbique, ainsi que les capacités statiques d'oxydation du Fe^{2+} et de l'acide ascorbique.

La réussite de l'application des résines échangeuses d'ions dans la pratique chimique a stimulé, dans la littérature de spécialité, la préoccupation de réaliser de nouveaux types de résines qui soient à même d'être réduites ou oxydées réversiblement.

Ces résines peuvent oxyder ou réduire les substances organiques ou inorganiques, en cédant ou en recevant des électrons, simultanément avec le passage d'un ion d'hydrogène de la résine à la solution, ou son absorption. Une réaction typique de ce genre se présente comme il suit

$$\mathrm{Fe^{3+} + R_{(réd)} \qquad Fe^{2+} + R_{(ox)} + H^{+}}$$

Compte tenu du processus fondamental de leur fonctionnement, on appelle ce type de résines, des résines échangeuses d'électrons (résines rédox). A cause de leur insolubilité, ces résines peuvent être utilisées dans la colonne, fait très avantageux vu qu'il permet l'oxydation ou la réduction des diverses substances sans leur contamination. Le fonctionnement réversible de ces résines permet leur régénération, par un simple traitement — selon le cas — aux solutions de réducteurs ou d'oxydants. Le principal désavantage des résines échangeuses d'électrons, synthétisées jusqu'à présent, réside dans leur stabilité chimique insuffisante, qui ne permet pas leur utilisation à une température élevée, ainsi que l'utilisation de certains oxydants puissants, afin de les ramener à leur forme oxydée. Les premières résines possédant des propriétés d'échangeuses d'ions ont été les résines anioniques, imprégnées de sels d'argent ou de cuivre, étudiées par Mills et Dickinson.[1] Ces résines ont été obtenues par la formation des complexes résine — métal, conformément à la réaction

$$4\ R - NH_2 + CuSO_4 \rightleftarrows [Cu(R-NH_2)_4]SO_4$$

Ce complexe se réduit par traitement à la solution alcaline de hydrosulfite de sodium, en obtenant ainsi une dispersion très fine de métal dans la masse de la résine, devenue de cette manière susceptible d'oxydation. Ces résines étant — en réalité —des résines anioniques présentent, outre l'échange d'électrons, un échange anionique. Cassidy et ses collab. [2] ont synthétisé et étudié des résines échangeuses d'électrons, sur la base de polymères vinylehydroquinoniques, possédant —comme groupement actif — le système rédox hydroquinone-quinine. Manecke[3,4] a synthétisé des composés ayant le même groupement actif, mais obtenus à l'aide de la condensation du phénol, du formaldéhyde et de la hydroquinone. Gregor et ses collab.[5] ont obtenu d'autres résines échangeuses d'électrons possédant comme groupement actif le système rédox-cystéine-cystine, inclus dans un copolymère de polystyrolendivinyle-benzène.

De même, Sansoni[6] a synthétisé sur la base du même copolymère polystyrolène-divinylbenzène une résine échangeuse d'électrons, possédant comme groupement actif le système rédox bleu de méthylène — le leuco-dérivé du bleu de méthylène. D'autre part, Sansoni et Sigismund[7] ont synthétisé une autre résine sur la base du même copolymère de polystyrolène-divinylbenzène, mais à groupement actif ferricène—ferrocène.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé d'étudier la possibilité d'utiliser le sel de quinine de l'acide phospho-molybdovanadique comme échangeur d'électrons, en tenant compte de la propriété des hétéropolyacides de se réduire facilement à des composés stables, soumis à une nouvelle oxydation réversible à la forme oxydée, ainsi que du fait que tant la forme réduite, que la forme oxydée des hétéropolyacides précipitent avec les alcaloïdes.

Nous avons préparé le phosphomolybdovanadate de quinine à partir de l'acide à la composition $H_3[PMo_{10}V_2O_{39}]$, préparé suivant la méthode de Kokorin et Polotblenova.[8] Il a été précipité par une solution aqueuse de sulfate de quinine et après la filtration du précipité jaune, obtenu à l'aide d'un filtre G4, le précipité a été lavé de l'excès de sulfate de quinine dans de l'eau chaude acidulée de H_2SO_4 au pH = 1. Le lavage dans ces conditions a été nécessaire afin de prévenir la décomposition hydrolytique de l'anion qui, conformément aux résultats de notre travail antérieur,[9] présente la stabilité maximale autour de ce pH.

---

[1] C. Mills et B. Dickinson, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2842 (1944).

[2] H. G. Cassidy, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1610 (1953) ; **78**, 2525 (1956) ; **79**, 4360 (1957) ; *J. Polymer Sci.*, **19**, 307 (1956) ; **20**, 417 (1956) ; **23**, 271 (1956).

[3] E. Manecke, *Z. Elektrochem.*, **67**, 189 (1953) ; **58**, 363 (1954) ; *Angew. Chem.*, **67**, 613 (1955).

[4] G. Manecke et Gh. Bohr, *Naturwiss.*, **44**, 260 (1957) ; *Z. Elektrochem.*, **62**, 311 (1958).

[5] H. P. Gregor, D. Dolar et G. K. Hooschik, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3675 (1955).

[6] B. Sansoni, *Chem. Ing. Tech.*, **10**, 580 (1958).

[7] B. Sansoni et O. Sigismund, *Angew. Chem.*, **73**, 299 (1961).

[8] H. A. Kokorin et N. A. Polotblenova, *Zhur. obshch. Khim.*, **27**, 304 (1957).

[9] R. Ripan et A. Suteu, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **59**, 59 (1965).

Le précipité ainsi obtenu à l'état pur a été séché à la température de la chambre et, à l'aide de l'analyse, on a obtenu, pour les composants, les rapports correspondant à la formule

$$[PMo_{10}V_2O_{39}]_2.(C_{20}H_{24}O_2N_2H_2)_3$$

En ce qui concerne l'analyse de la partie inorganique, la substance a été désagrégée par un mélange de H_2SO_4 et de HNO_3 conc. et après l'avoir ramenée à la solution, on a déterminé le molybdène gravimétriquement sous la forme d'oxynate, le vanadium ayant été préalablement réduit au vanadium tétravalent, et celui-ci ayant été complexé par de l'E.D.T.A., [10] afin d'empêcher sa précipitation, comme oxynate. Le vanadium a été ultérieurement déterminé par une autre épreuve, en calculant la différence de la somme des oxynates de molybdène et de vanadium. Le phosphore a été déterminé colorimétriquement d'après la méthode de Chareton et ses collab. [11] et l'azote a été déterminé à l'aide de la méthode de Dumas.

Pour le caractériser du point de vue des propriétés d'échange d'électrons, on a déterminé la capacité d'oxydation du phosphomolybdovanadate de quinine, sous la forme oxydée, par rapport au Fe^{2+} et à l'acide ascorbique, simultanément dans des conditions dynamiques et dans des conditions statiques. De plus, on a déterminé aussi la capacité de réduction de la forme réduite du phosphomolybdovanadate de quinine par rapport à l'ion Fe^{3+} tant pour l'échangeur ramené à la forme réduite par réduction par Fe^{2+}, que pour celui avec de l'acide ascorbique.

Afin de déterminer la capacité dynamique d'échange on a utilisé la méthode des courbes d'élution pour l'étude de l'échange ionique, proposée par Gapon et Iupakhina. [12]

Pour déterminer la capacité dynamique d'échange à l'aide de cette méthode, on a introduit dans une colonne deux grammes d'échangeur, en y ajoutant une solution d'électrolyte, à une vitesse constante ; l'éluat est collecté par portions d'un ml et on y détermine la concentration des ions inchangés, ou élués sur la colonne d'échangeur. Sur la base des données on trace le graphique $\frac{\text{mval}}{1\ g_R\ 1\ \text{ml}_{\text{éluat}}} = f\ (\text{ml})_{(\text{éluat})}$, par l'intégration graphique et l'on obtient la capacité dynamique totale d'échange.

Dans notre cas, on a pesé 2 g de $[PMo_{10}V_2O_{39}]_2$ (quinine)$_3$ que l'on a introduit dans une colonne, en y faisant passer une solution de $FeSO_4$ 0,1 *n* ramenée au pH=1. On a collecté l'éluat par portions d'un ml dans lesquelles on a titré par du $KMnO_4$ 0,1 *n* Fe^{2+}, resté inoxydé par l'échangeur ; le Fe^{2+} oxydé par l'échangeur a été calculé par différence. Les données obtenues sont représentées sur la figure 1.

On a déterminé au moyen du planimètre la surface *ABCDOA* délimitée par la courbe et l'axe des abscisses et on l'a trouvée égale à 7,13. $10^3 mm^2$.

Cette surface représente la capacité dynamique totale d'oxydation du Fe^{2+} par l'échangeur. Il résulte de la construction du graphique que 1 mm^2 = 8.10^{-5} milliéquivalents Fe^{2+} oxydés par 1 g d'échangeur. La capacité dynamique totale d'oxydation CDT (ox Fe^{2+}) rapportée à 1 g d'échangeur est donc égale à :

$$CDT_{(ox\ Fe^{2+})} = 8.10^{-5}.7,13.10^3 = 0.570\ \text{mval}\ Fe^{2+}\ \text{ox.}$$

La surface *ABDOA* = $1,52.10^3$ mm^2 représente la capacité dynamique d'oxydation avant le saut, rapportée à 1 g d'échangeur et est, par conséquent égale à

$$CDAS_{(ox\ Fe^{2+})} = 8.10^{-5}.1,52.10^3 = 0,121\ \text{mval}\ Fe^{2+}\ \text{ox.}$$

---

[10] L. Erdey «A kémiai analizis sulyszérinti modszerei» IIe vol., p. 527, Akad. Kiadó, Budapest, 1960.

[11] B. Chareton, F. Chouveau, G. Bertho et P. Courtin., *Chem. analyt.*, **47**, 17 (1965).

[12] E. H. Gapon et E. C. Iupakhina, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **72**, 721 (1950).

Afin de déterminer la capacité statique d'oxydation du Fe^{2+} on a pesé 1 g de phosphomolybdovanadate de quinine et on l'a introduit dans un flacon de titrage, en y ajoutant 25 ml de $FeSO_4$ 0,1 *n* et du CO_2, en fermant ensuite le flacon. Quarante-huit heures après on a introduit de nouveau 25 ml de $FeSO_4$ 0,1 *n* et 48 heures après, le contenu a été filtré, en déterminant dans ce filtrat, par titrage avec du permanganate de potassium, le Fe^{2+} resté inoxydé par l'échangeur.

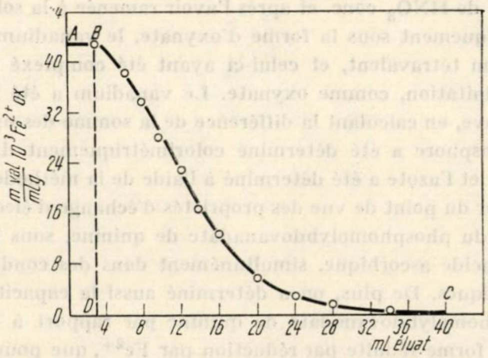


Fig. 1. — Capacité dynamique d'oxydation du phosphomolybdovanadate de quinine par rapport au Fe^{2+}.

La capacité statique d'oxydation du Fe^{2+} rapportée à 1 g d'échangeur a été trouvée égale à

$$CS_{(ox\,Fe^{2+})} = 1{,}338 \text{ mval } Fe^{2+}$$

Ce résultat rapporté à une mole de phosphomolybdovanadate de quinine a été trouvé égal à 4,67 équiv Fe^{2+} et, si l'on considère que dans chaque molécule de phosphomolybdovanadate de quinine entrent 2 anions phosphomolybdovanadiques, il s'ensuit que chacun d'entre eux oxyde 2,3 ions Fe^{2+}.

On a déterminé ensuite la capacité d'oxydation de l'acide ascorbique dans des conditions dynamiques et statiques. Dans ce but, on a passé une solution de 0,1 *n* d'acide ascorbique, acidulée avec du H_2SO_4 à un $pH = 1$, sur la même colonne remplie avec 2 g de phosphomolybdovanadate de quinine, qui était sous la forme oxydée (obtenue par oxydation avec du bichromate de sodium 0,1 m acidulé avec du H_2SO_4 à un $pH = 1$) et on a titré dans l'éluat, l'acide ascorbique par du $KBrO_3$, d'après la méthode de Schulek et ses collab. [13] Les données obtenues ont été inscrites sur la figure 2.

La surface $ABCDOA = 9{,}63.10^3 mm^2$ de la construction du graphique $2{,}1\ mm^2 = 0{,}8.10^{-4}$ mval ac. ascorbique oxydé par 1 g échangeur, donc :

$$CDT_{(ox\,ac.ascorbique)} = 9{,}63.10^3.0{,}810^{-4} = 0{,}770 \text{ mval ac. ascorbique.}$$

La surface $ABDOA = 3{,}62.\ 10^3\ mm^2$ et

$$CDAS_{(ox\,ac.ascorbique)} = 3{,}62.10^3.0{,}810^{-4} = 0{,}289 \text{ mval ac. ascorbique.}$$

En outre, on a déterminé la capacité statique d'oxydation de l'acide ascorbique. Dans ce but, on a pesé comme dans le cas précédent 1 g de phosphomolybdovanadate de quinine, sous la forme oxydée, en ajoutant 25 ml d'acide ascorbique 0,1 M ; après 48 heures on a ajouté de nouveau 25 ml d'acide ascorbique 0,1 n ; le contenu a été filtré après 48 heures, en titrant bromatométriquement dans le filtrat l'acide ascorbique laissé inoxydé par l'échangeur.

---

[13] E. Schulek, I. Kovacs et P. Rosza, *Z. analyt. Chem.*, **17**, 121 (1941).

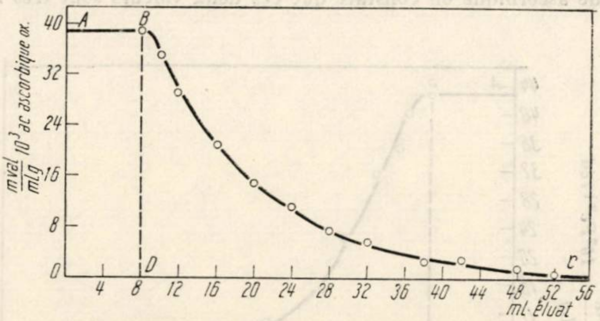


Fig. 2. — Capacité dynamique d'oxydation du phosphomolybdovanadate de quinine par rapport à l'acide ascorbique.

La capacité statique d'oxydation de l'acide ascorbique, rapportée à 1 g d'échangeur a été trouvée égale à :

$$CS_{(\text{ox ac.ascorbique})} = 1{,}54 \text{ mval ac. ascorbique.}$$

La même capacité rapportée à une mole de phosphomolybdovanadate de quinine a été trouvée égale à 5,38 équivalents d'acide ascorbique, et, étant donné que dans la composition du phosphomolybdovanadate de quinine entrent 2 anions phosphomolybdovanadiques, il en résulte que chacun d'entre eux a oxydé 2,70 équiv. d'acide ascorbique, c'est-à-dire 1,53 molécules d'acide ascorbique.

De l'étude de ces données on peut tirer les conclusions suivantes :

— la capacité d'oxydation statique, aussi bien que celle dynamique, dépend de la force des réducteurs utilisés, étant plus grande dans le cas des réducteurs plus forts (cas de l'acide ascorbique).

Le phosphomolybdovanadate de quinine, — en tant qu'échangeur d'électrons — fonctionne réversiblement, puisque en répétant 10 fois le cycle d'oxydo-réduction, on a obtenu des résultats présentant la meilleure concordance. On a déterminé ensuite la capacité dynamique de réduction du phosphomolybdovanadate de quinine (réduit par l'acide ascorbique), dans la réaction de réduction du Fe^{3+}. Dans ce but, on a ajouté à la résine réduite avec de l'acide ascorbique, une solution de Fe^{3+}, en titrant dans l'éluat le Fe^{+} résulté. Les données obtenues sont représentées sur la figure 3.

La surface $ABCDOA = 9{,}94 \cdot 10^3$ mm².

Conformément à la figure 3 $1 \text{ mm}^2 = 0{,}8 \cdot 10^{-4} \dfrac{\text{mval}}{\text{1 g échangeur}} Fe^{3+}$ réd. Par conséquent, la capacité dynamique totale de réduction du Fe^{3+} est :

$$CDT_{(\text{réd } Fe^{3+})} = 9{,}94 \cdot 10^3 \cdot 0{,}8 \cdot 10^{-4} = 0{,}777 \text{ mval } Fe^{3+}.$$

La surface $ABDOA = 4{,}02 \cdot 10^3$ mm².

La capacité dynamique dans le cas de la réduction du Fe^{3+} avant le saut

$$CDAS_{(réd Fe^{3+})} = 4{,}02.10^{3}\ mm^{2}.0{,}8.10^{-4} = 0{,}326\ mval\ Fe^{3+}.$$

En examinant $CDT_{(réd Fe^{3+})} = 0{,}777$ mval Fe^{3+} réd. par comparaison au $CDT_{(ox\,ac.ascorbique)} = 0{,}770$ mval acide ascorbique on constate que ces deux valeurs sont très rapprochées entre elles, ce qui démontre encore une fois que le phosphomolybdovanadate de quinine fonctionne en tant qu'échangeur d'électrons, dans les conditions d'une parfaite réversibilité.

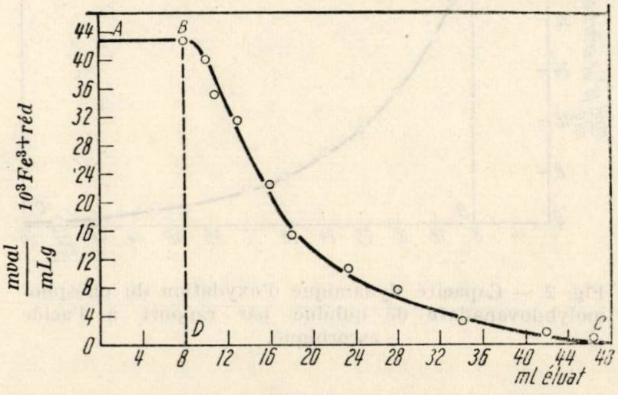


Fig. 3. — Capacité dynamique de réduction du phosphomolybdovanadate de quinine (ramené à la forme réduite avec de l'acide ascorbique) par rapport au Fe^{3+}.

On a déterminé ensuite, de la même manière, la capacité dynamique de réduction du phosphomolybdovanadate de quinine (ramené à la forme réduite avec du F^{2+}) dans la réaction de réduction du Fe^{3+}. La figure 4 contient les données des déterminations.

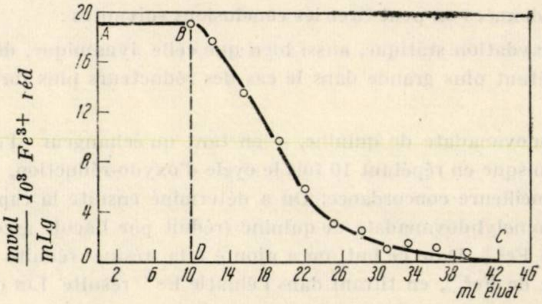


Fig. 4. — Capacité dynamique de réduction du phosphomolybdovanadate de quinine (ramené à la forme réduite avec du Fe^{2+}) par rapport au Fe^{3+}.

La surface $ABCDOA = 9{,}16.10^{3}\ mm^{2}$.

Comme on peut voir sur la figure, il résulte que $1\ mm^{2} = 0{,}4.10^{-4}$ mval Fe^{3+} réd/1g échangeur, donc $CDT_{(réd\ Fe^{3+})} = 9{,}160.10^{3}.0{,}4.10^{-4} = 0{,}366$ mval Fe^{3+} réd/1 g échangeur.

La surface $ABDOA = 4{,}82.10^3$ mm², $\mathrm{CDAS}_{(\text{réd Fe}^{3+})} = 4{,}82.10^3.0{,}4.10^{-4} = 0{,}192$ mval Fe^{3+}réd/1 g échangeur.

En examinant $\mathrm{CDT}_{(\text{oxFe}^{2+})} = 0{,}570$ mval Fe^{2+} ox par comparaison à $\mathrm{CDT}_{(\text{réd Fe}^{3+})} = 0{,}366$ mval Fe^{3+} réd on constate une différence appréciable entre ces deux valeurs, dont l'explication est que le phosphomolybdovanadate de quinine ramené à la forme réduite par du Fe^{2+} est très oxydable par l'oxygène contenu dans l'eau avec laquelle on a lavé la colonne d'échangeur, afin d'écarter l'excès du Fe^{2+}. C'est en raison de ce fait que l'on n'a pas pu déterminer non plus la capacité statique de réduction du phosphomolybdovanadate de quinine.

CONCLUSIONS

Des données de ce travail on peut tirer les conclusions suivantes :

1. le phosphomolybdovanadate de quinine fonctionne comme échangeur d'électron ;
2. l'échange d'électrons est parfaitement réversible, l'échangeur pouvant être régénéré après chaque opération et présentant ainsi une bonne stabilité chimique, tant par rapport aux oxydants que par rapport aux réducteurs (à la condition de travailler dans un milieu acide H_2SO_4 (pH = 1) ;
3. la capacité d'oxydation (statique et dynamique) dépend de la force des réducteurs étant en rapport direct avec la puissance des réducteurs ;
4. les capacités de réduction dépendent du degré de réduction de l'échangeur, en fin de compte de la puissance du réducteur qui a été utilisé pour ramener l'échangeur à la forme réduite ;
5. la forme réduite du phosphomolybdovanadate de quinine est instable au contact avec l'air ; elle s'oxyde rapidement en passant à la forme oxydée.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1347–1351 (1967)

SUR LES VANADATES. XII

COMPOSÉS DE LA FAMILLE $K_xV_x^{IV}V_{2-x}^{V}O_5$ $(0 < x \leqslant 1)$
(Note préliminaire)

ILEANA LUKÁCS, CONSTANȚA STRUSIEVICI et CANDIN LITEANU
Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, str. Donáth, 59–65

Reçu le 10 avril 1967

A l'aide des spectres Debye-Scherrer et des spectres en IR on a révélé dans le système $K_2O-V_2O_4-V_2O_5$ trois phases de la famille $K_xV_x^{IV}V_{2-x}^{V}O_5$, à valeurs d'environ 0,2–0,33, 0,45–0,60 et 0,66–1,0 pour x. D'après son spectre Debye-Scherrer la Ire phase semble être identique avec la phase β du « bronze », qui se forme par « rochage » dans le système $V_2O_5-KVO_3$. L'existence des IIe et IIIe phases est signalée pour la première fois. Les bandes caractéristiques d'absorption en IR qui peuvent servir à l'identification de ces phases sont : 945, 970, 995 cm^{-1} pour la Ire phase, 940, 955, 970, 990 cm^{-1} pour la IIe phase et 740, 820, 930, 940, 990 cm^{-1} pour la IIIe phase. En ce qui concerne leur stabilité thermique, les Ire et IIe phases sont oxydées entre 400°–600°, la IIIe phase entre 300°–500°.

En continuant les investigations sur les bronzes de vanadium de la formule $M_xV_2O_5$ [1,2] nous avons étudié la formation de la série du potassium dans le système $K_2O-V_2O_4-V_2O_5$. Jusqu'à présent on a connu seulement le composé $K_{0.33}V_2O_5$ (phase β), qui se forme dans le système $V_2O_5-KVO_3$ à la suite d'une réduction spontanée avec élimination d'oxygène. [3-5]

Les résultats de l'analyse chimique des produits étudiés sont donnés au tableau 1.

Les spectres Debye-Scherrer et en IR (fig. 1 et 2) du produit (0,10) présentent encore avec une intensité prédominante les lignes, respectivement les bandes caractéristiques au pentoxyde de vanadium.

---

[1] A. Hardy, J. Galy, A. Casalot et M. Pouchard, *Bull. Soc. chim. France.*, **1965**, 1056.

[2] I. Lukács, C. Strusievici, E. Weissmann et C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.* **12**,993 (1967)

[3] V. D. Illarionov, R. P. Ožerov et E. V. Kildysheva, *Zhur. neorg. Khim.*, **1**, 777 (1956).

[4] A. D. Kelmers, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **23**, 279 (1961).

[5] I. Lukács, C. Strusievici et C. Liteanu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 953 (1966).

Les produits (0,20), (0,28), (0,33) ont des spectres Debye-Scherrer presque identiques en caractérisant la Ire phase, qui d'après les valeurs *d* (tabl. 2) semble être identique avec la phase β citée plus haut, dont l'analyse radiocristallographique a été donnée par Illarionov, Ozerov et Kildysheva.[3]

Tableau 1

Les données de l'analyse chimique des produits

Produits	Composition chimique			
	K^+	V^{4+}	V^{5+}	O^{2-}
V_2O_5	—	0,04	1,96	4,98
(0,10)	0,10	0,13	1,87	4,98
(0,20)	0,20	0,23	1,77	4,98
(0,28)	0,28	0,31	1,69	4,98
(0,33)	0,33	0,36	1,64	4,98
(0,45)	0,48	0,44	1,56	5,02
(0,50)	0,49	0,50	1,50	4,99
(0,60)	0,58	0,61	1,39	4,98
(0,66)	0,65	0,66	1,34	5,00
(0,70)	0,70	0,69	1,31	5,00
(0,75)	0,78	0,75	1,25	5,01
(0,80)	0,83	0,78	1,22	5,03
(0,85)	0,88	0,83	1,17	5,02
(0,90)	0,98	0,86	1,14	5,06
(1,00)	0,98	0,98	1,02	5,00

Les spectres Debye-Scherrer des produits (0,45), (0,50) et (0,60) ont des lignes communes caractéristiques à une phase nouvelle, la IIe phase.

Il faut remarquer que les spectres en IR sont moins concluants et qu'il est difficile de séparer la Ire phase (bandes intensives à 945, 970, 995 cm^{-1}), de la IIe phase (bandes intensives à 940, 955, 970, 990 cm^{-1}).

En ce qui concerne les produits (0,66 — (1,00) tant d'après leurs spectres Debye-Scherrer, que d'après leurs spectres en IR, ils semblent contenir, en quantité prédominante, la troisième phase de la famille $K_xV_2O_5$.

Thermiquement, ces phases sont stables dans l'air jusqu'à 300°—400° (fig. 3). A partir de cette température, en s'oxydant, elles se transforment en divers polyvanadates selon le rapport K/V de leur composition.

Les données présentées permettent seulement d'indiquer les domaines d'existence des différentes phases, ainsi

$$0{,}20 \leqslant x \leqslant 0{,}33 \text{ phase I}$$

$$0{,}45 \leqslant x \leqslant 0{,}60 \text{ phase II}$$

$$0{,}66 \leqslant x \leqslant 1{,}00 \text{ phase III.}$$

Pour une délimitation plus précise des domaines mono- et biphasés, il sera nécessaire une étude plus approfondie du système.

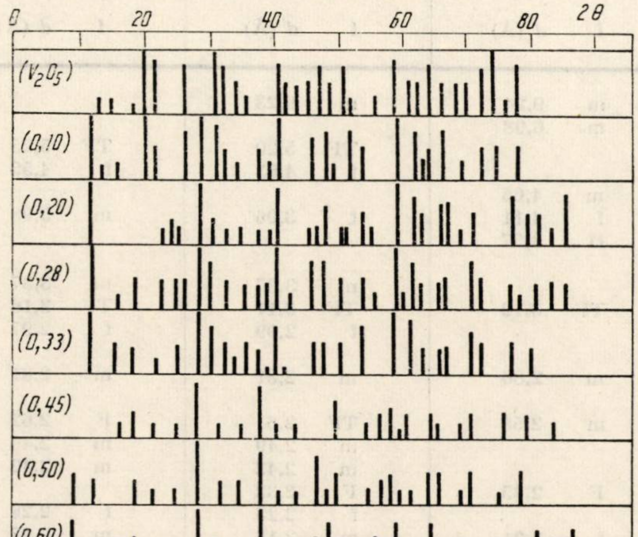


Fig. 1. — Diagrammes Debye-Scherrer des produits.

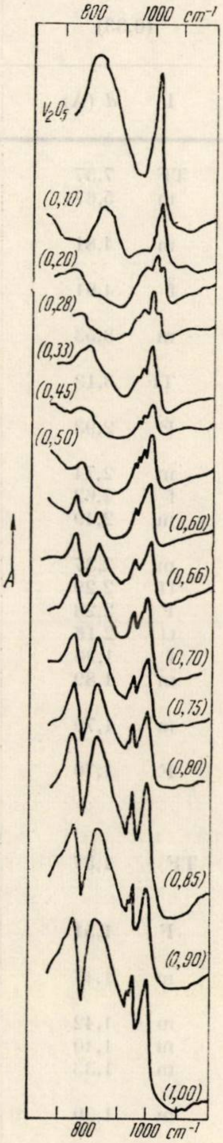


Fig. 2. — Spectres en IR des produits.

Tableau 2

Les distances réticulaires des produits

(0,33)		(0,50)		(0,80)		(1,00)	
I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)	I	*d* (Å)
TF	7,37	m	9,24	m	9,23		
m	5,67	m	6,98				
				TF	5,20	TF	5,25
m	4,81			f	4,63	f	4,55
		m	4,65				
f	4,01	f	4,11	f	3,96	m	3,98
		tf	3,57				
m	3,53						
				m	3,37	m	3,37
TF	3,13	TF	3,12	TF	3,11	TF	3,16
				f	2,99	f	2,97
F	2,93						
		m	2,80	m	2,81	m	2,81
m	2,74						
f	2,62	m	2,58	TF	2,61	F	2,62
m	2,49			m	2,49	m	2,49
				m	2,42	m	2,42
m	2,37	F	2,35	F	2,32		
tf	2,29			f	2,23	f	2,26
F	2,23	f	2,21	m	2,18	m	2,17
tf	2,16	f	2,06	m	2,00	m	1,99
f	1,96	F	1,94	m	1,91	F	1,91
m	1,89	f	1,88	m	1,87	f	1,85
		m	1,83				
m	1,79					f	1,79
				m	1,74	m	1,74
F	1,70					f	1,69
		f	1,68	m	1,64	F	1,65
		m	1,62	m	1,63	m	1,62
				TF	1,59	TF	1,59
TF	1,57	m	1,58			m	1,58
		tf	1,55	F	1,55	f	1,55
						tf	1,51
F	1,51	f	1,51	F	1,48	F	1,48
m	1,47						
		m	1,45	m	1,44	tf	1,45
m	1,42	m	1,42	m	1,42	f	1,42
m	1,40						
m	1,33	f	1,35	f	1,36	m	1,36
		m	1,33	f	1,32	m	1,34
m	1,30			f	1,31	F	1,31
		f.	1,25	f	1,25	f	1,28
m	1,24			f	1,23	m	1,23
m	1,20	m	1,22			m	1,20
				TF	1,18	F	1,19
				m	1,16	m	1,17
				m	1,13		

TF = très forte ; F = forte ; m = moyenne ; f = faible ; tf = très faible.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les produits ont été obtenus selon la réaction :

$$(2-2\,x)\,V_2O_5 + x\,V_2O_4 + \\ + 2\,x\,KVO_3 \rightarrow 2\,K_xV^{IV}_xV^{V}_{2-x}O_5.$$

Les substances initiales finement broyées et mélangées ont été pressées (7 t. f/cm^2) en pastilles et chauffées pendant 9 h sous courant d'azote à 560°–570°.

Produits de départ :

– pentoxyde de vanadium (pureté *p.a.*) ;

– mélange de 56 – 66% V_2O_4 et 44 – 34% V_2O_5, obtenu par décomposition du métavanadate d'ammonium vers 450° sous courant d'azote ;

– métavanadate de potassium, obtenu par cristallisation des solutions de K_2CO_3 et NH_4VO_3 en quantités stœchiométriques.

Après dissolution par H_2SO_4 (1 : 1) on a dosé dans les produits :

– le vanadium (IV), par manganimétrie ;

– le vanadium (V), en utilisant le sel de Mohr en présence de diphénylamine ;

– le potassium, par spectrophotométrie à flamme.

Les spectres en IR ont été enregistrés sur des échantillons en nujol à l'aide d'un spectromètre UR-10 Zeiss-Iéna.

Les spectres Debye-Scherrer ont été obtenus avec anticathode de cuivre, filtre de nichel, à 50 kV, 10 mA exposition pendant 5 h, le diamètre de la chambre étant de 57,5 mm, l'appareillage TUR-M-60 Dresden. Les données ont été corrigées selon la formule $\theta = \theta_i - 1{,}4\, r\,(1 - \sin^2\theta_i)$, r étant le rayon de la baguette échantillon.

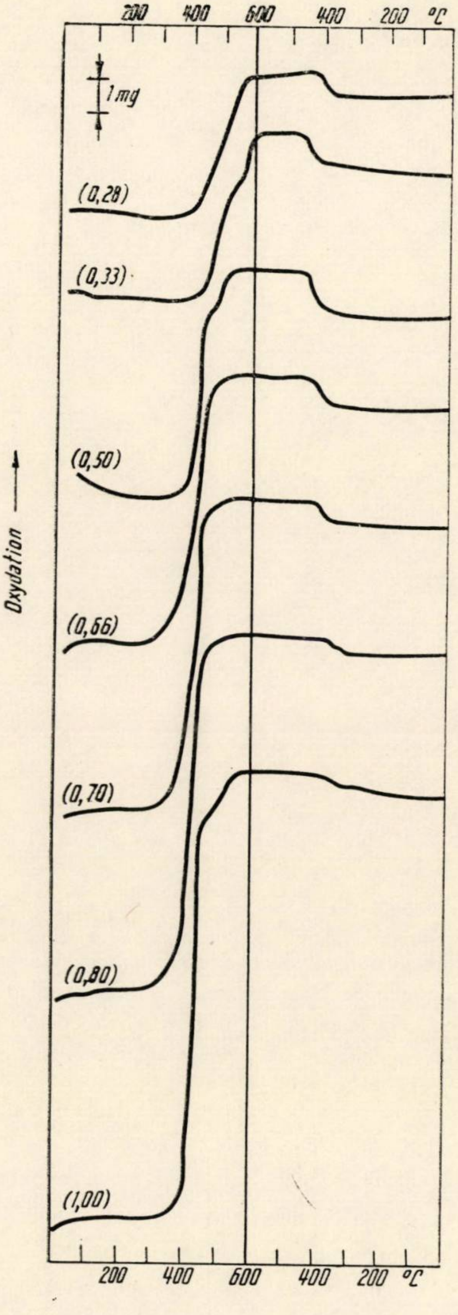


Fig. 3. — Analyse thermopondérale des produits.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1353–1358 (1967)

COORDINATION POLYMERS. I

COORDINATION POLYMERIZATION (POLYCOORDINATION) OF TEREPHTHALIC BIS-THIOSEMICARBAZONE WITH Hg(II) AND Cd(II)

M. M. MARCU and M. DIMA

Institute of Macromolecular Chemistry "P. Poni"
Jassy, Aleea Grigore Ghica Vodă 41 A

Received April 25, 1967

The synthesis of a new ligand is described, i.e. terephthalic bis-thiosemicarbazone and its reaction with Hg(II) and Cd(II) acetates in order to form coordination polymers. The ligand was synthesized by condensation of terephthalic aldehyde with thiosemicarbazide and the resulting coordination polymers, in the form of coloured powders, were identified by elemental analysis, infrared spectra and magnetochemical measurements. The thermal stability of the polymers was also studied.

Domagk [1] was the first to discover the antitubercular activity of the thiosemicarbazones. Johnson [2] and Gausmann [3] also reported about the fungicide properties of these compounds.

The bacteriostatic activity was emphasized by Erlenmeyer [4] who pointed out that the thiosemicarbazones have the property of forming chelates with metals, even only in traces, the resulting complex being by itself an active compound.

Bhargava [5] synthesized aromatic thiosemicarbazones in order to obtain some specific reagents in analytical chemistry.

Gingras, [6–9] prepared a series of aromatic and aliphatic thiosemicarbazones, as well as their copper complexes. The same author also synthesized mono- and di-thiosemicarbazones of some dicetones and their complexes. Owing to their stability and insolubility, the author assigned to some of these copper complexes polymeric structures.

---

[1] G. Domagk, R. Behnisch, F. Mietzsch and H. Schmidt, *Naturwiss.*, **33**, 315 (1946)

[2] C. W. Johnson, J. W. Joyner and R. P. Perry, *Antibiotics and Chemotherapy*, **2** 639 (1952).

[3] H. W. Gausmann, C. L. Rhykerd, H. R. Hinderliter, E. S. Scott and L. F. Audrieth, *Botan. Gaz.*, **114**, 292 (1953).

[4] H. Erlenmeyer, J. Baumler and W. Roth, *Helv. Chim. Acta*, **36**, 947 (1953).

[5] P. N. Bhargava and M. J. Rao, *J. Indian Chem. Soc.*, **34**, 568 (1957).

[6] B. A. Gingras, R. W. Hornal and C. H. Bayley, *Canad. J. Chem.*, **38**, 712 (1960).

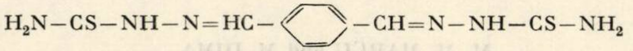
[7] B. A. Gingras, R. L. Somorjai and C. H. Bayley, *Canad. J. Chem.*, **39**, 973 (1961).

[8] B. A. Gingras, T. Suprunchuk and C. H. Bayley, *Canad. J. Chem.*, **40**, 1053 (1962).

[9] B. A. Gingras and A. F. Sirianni, *Canad. J. Chem.*, **42**, 17 (1964).

In this paper there are presented data concerning the synthesis of a new ligand capable of forming coordination polymers, i.e. terephthalic bis-thiosemicarbazone, indications concerning its structure, as well as polymers which could be obtained with Hg (II) and Cd (II).

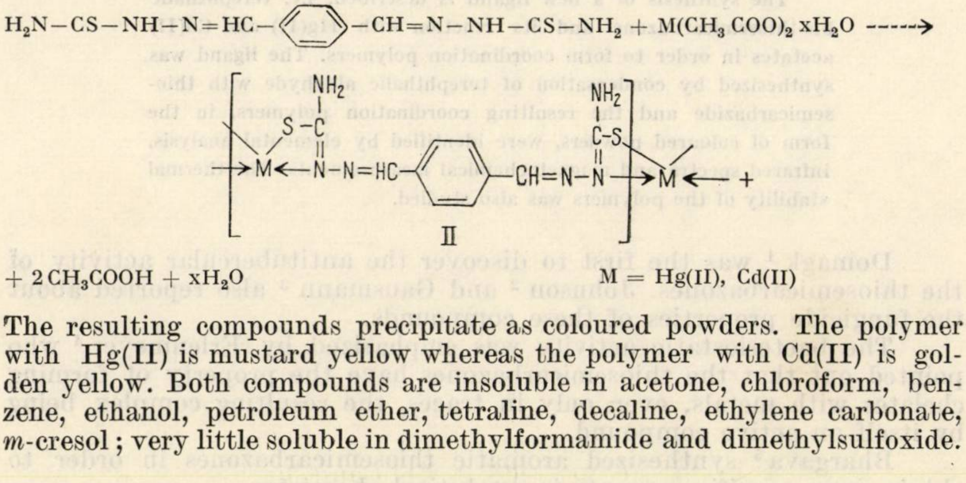
By the reaction between terephthalic aldehyde and thiosemicarbazide, the terephthalic bis-thiosemicarbazone is resulting (I).



(I)

The terephthalic bis-thiosemicarbazone is a solid, white yellowish substance, decomposable over 280°, insoluble in the usual organic solvents, in water, acetic acid, but easily soluble in dimethylformamide and dimethylsulfoxide.

The coordination polymers were synthesized by the reaction between the dissolved ligand in dimethylformamide and the stoichiometric quantities of Hg(II) and Cd(II) acetates, dissolved in dimethylformamide at room temperature, by the following reaction :

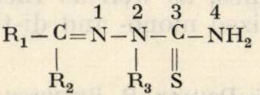


$+ 2CH_3COOH + xH_2O$ $M = Hg(II), Cd(II)$

The resulting compounds precipitate as coloured powders. The polymer with Hg(II) is mustard yellow whereas the polymer with Cd(II) is golden yellow. Both compounds are insoluble in acetone, chloroform, benzene, ethanol, petroleum ether, tetraline, decaline, ethylene carbonate, *m*-cresol ; very little soluble in dimethylformamide and dimethylsulfoxide.

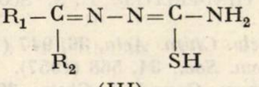
RESULTS AND DISCUSSIONS

The thiosemicarbazones of the type



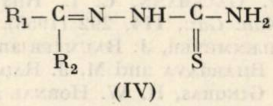
$$\underset{R_2}{\overset{1}{R_1-C}}=\overset{2}{N}-\underset{R_3}{N}-\underset{\underset{S}{\|}}{\overset{3}{C}}-\overset{4}{NH_2}$$

where R = alkyl, aryl or H, can have the tautomer forms, thiolic (III) and thionic (IV) when $R_3 = H$,



$$R_1-\underset{R_2}{C}=N-N=\underset{SH}{C}-NH_2$$

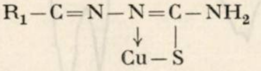
(III)



$$R_1-\underset{R_2}{C}=N-NH-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH_2$$

(IV)

The infrared absorption spectrum of the thiosemicarbazones in solid state, shows that the only possible structure can be but the thionic one (IV).[10] Gingras[6] showed that the thiosemicarbazone of the benzaldehyde CH_3- substituded at $\overset{2}{N}$ does no more form complexes with copper and this indicates the important role of the hydrogen atom of the secondary group $-NH-$ in the formation of the complexes. It is also shown[6] that, to free thiosemicarbazones of the aromatic series, three vibration bands appear, at approximately 3440, 3240 and 3150 cm^{-1} which are assigned to the grouping $-NH-CS-NH_2-$, whereas in the case of copper complexes, two bands only appear at approximately 3450 and 3350 cm^{-1}. This evidently demonstrates that the hydrogen atom from $\overset{2}{N}$ is included in the complex formation. On the other hand, comparing the infrared spectra of the free thiosemicarbazones and their copper complexes, in the region of 1100 cm^{-1}, Gingras [7] observed that the intense intermediate band of the thiosemicarbazone disappears for its copper complex. This proves that the band may be assigned to the vibration $-C=S$. Consequently, it results that the structure of the Cu (I) complex will be of the type (V).



$$\begin{array}{l} R_1-C=N-N=C-NH_2 \\ \qquad\qquad\quad \downarrow \quad | \\ \qquad\qquad\quad Cu-S \end{array}$$

(V)

The infrared absorption spectra of terephthalic bis-thiosemicarbazone and of the polymers with Hg(II) and Cd(II), were recorded by means of the spectrophotometer UNICAM SP 200, using KBr pellets. From the infrared spectrum of the ligand, it may be seen that at 1100 cm^{-1} there is an intense absorption band, which may be assigned to the vibration $-C=S$. In the stretching region of the vibration $-NH-$, three bands may be seen, at 3175, 3270 and 3400 cm^{-1}, vibrations assigned to the remaining $-NH-CS-NH_2$. Moreover, there is an intense band caused by the vibration $-C=N$, at 1610 cm^{-1}. By comparing the infrared spectrum of the ligand and that of the polymers with Hg(II) and Cd(II) in the regions mentioned above, the following may be observed: the intense band, due to the vibration $-C=S$ from 1100 cm^{-1} (ligand), totally disappears (polymers). In the stretching region of the vibration $-NH-$ there are only two bands (polymers); in the case of the polymer with Cd(II) these bands are located at 3440 and 3500 cm^{-1}, whereas in the case of the polymer with Hg(II) the bands are at 3350 and 3450 cm^{-1}. In the stretching region of the vibration corresponding to the bond $-C=N$, another additional band may also be observed, in the case of the polymers, which is placed, in the case of the polymer with Cd(II), at 1670 cm^{-1} and in the case of the polymer Hg(II), at 1625 cm^{-1}. It may be assumed therefore, that the disappearance of the vibration of the bond $-C=S$, the disappearance of one of the vibrations of the bond $-NH-$ and the appearance of a new band due to the vibration of the bond $-C=N$, in the case of the coordination polymers with Hg(II) and Cd(II), confirm the fact that the chemical structure of the coordination polymers formed, is that given above (II).

---

[10] S. G. Bogomolov, E. A. Postovski and U. H. Scheinker, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **91**, 1111 (1953).

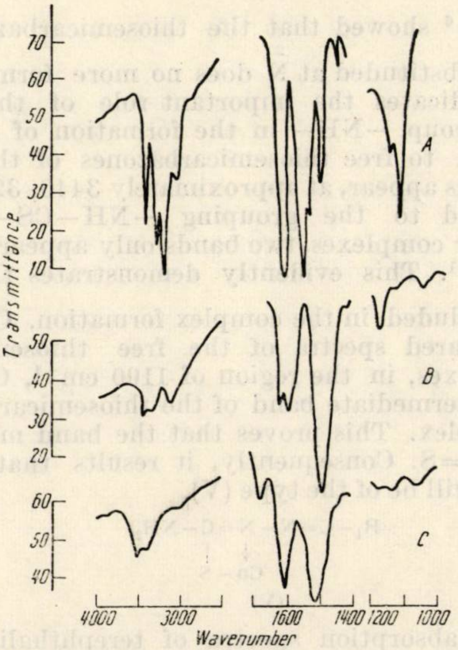


Fig. 1. — Infrared spectra of the ligand and its coordination polymers with Hg(II) and Cd(II). *A*, $C_{10}H_{12}N_6S_2$; *B*, $(C_{10}H_{10}N_6S_2Hg)_n$; *C*, $(C_{10}H_{10}N_6S_2Cd)_n$.

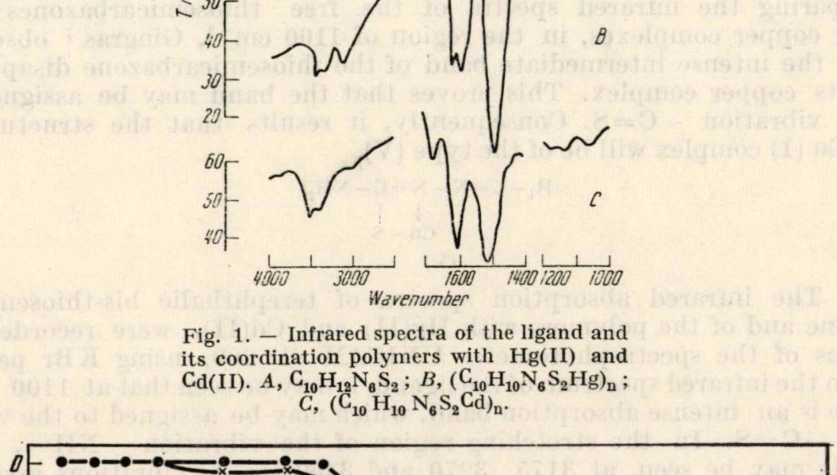


Fig. 2. — Thermograms of coordination polymers with Hg(II) and Cd(II), on the basis of terephthalic bis-thiosemicarbazone (heating rate 12°/min). 1, $(C_{10}H_{10}N_6S_2Hg)_n$; 2, $(C_{10}H_{10}N_6S_2Cd)_n$.

The thermal stability in the air, of the coordination polymers from terephthalic bis-thiosemicarbazone with Cd(II) and Hg(II) was studied by using a thermobalance of the Eyraud type. The samples were heated in a quartz crucible, from room temperature up to 650°, with a rate of 12°/min. The loss in weight depending on the temperature is shown in figure 2. Both coordination polymers have their disintegrating temperatures very close, that is : the polymer with Cd(II) starts its disintegration at 235° whereas the polymer with Hg(II) at 220°. Before reaching the disintegrating temperature, no loss in weight is noticed for the polymer with Cd(II) and for the polymer with Hg(II) the loss is minimal (about 2%). Starting with the disintegrating temperatures until 425° the losses in weight of the two polymers showed a more marked increase in the case of the polymer with Cd(II) than in the case of that with Hg(II) ; at 425° both polymers record a 34% weight loss. Further the loss in weight of the polymer with Hg(II) is greater, reaching 78% at 600° and 52% at 600° in the case of the polymer with Cd(II). The loss in weight, more marked in the case of the polymer with Hg(II), may be explained by the well-known fact that the HgO formed is volatile at temperatures over 500°.

There were also made measurements of magnetic susceptibility on these coordination polymers. The measurements were carried out by the Gouy method using an intensity of the magnetic field of 11,000 oe. As it was expected, the coordination polymers with Hg(II) and Cd(II) produce diamagnets since they do not contain in their molecule odd electrons. The values of the molar magnetic susceptibilities experimentally found for the two polymers are the following :

$$(C_{10}H_{10}N_6S_2Hg)_n \qquad \chi_M = -151.71 \times 10^{-6}$$

$$(C_{10}H_{10}N_6S_2Cd)_n \qquad \chi_M = -139.39 \times 10^{-6}$$

The molar magnetic susceptibilities calculated by Pascal's constants, the calculation being carried out according to the structural unit of the macromolecular chain (structure II) have the following values :

$$(C_{10}H_{10}N_6S_2Hg)_n \qquad \chi_M = -147.05 \times 10^{-6}$$

$$(C_{10}H_{10}N_6S_2Cd)_n \qquad \chi_M = -132.01 \times 10^{-6}$$

The equivalence of the experimental data with those calculated theoretically (Pascal), concerning the molar magnetic susceptibility of the above coordination polymers is a plain confirmation of the proposed structural unit (II) as well as that of compounds purity.

The superficial electric conductivity of polymers with Hg(II) and Cd(II) was also measured, using the measurement method of the compounds resistance described by Golovcenco and collab. [11] Attempts were made over polymers under the form of pellets with the diameter of 12 mm and the thickness of 1—1.5 mm, by pressure at 10 t/cm². The contact with the pellet was achieved with two aluminium electrodes. The values of the superficial electric conductivity at the temperature of 25° are: 2×10^{-12} cm^2 Ω^{-1} (for the polymer with Hg) and 1×10^{-13} cm^2 Ω^{-1} (for the polymer with Cd). The polymers are semiconductors, being characterized by positive coefficients of the variation of the superficial electric conductivity with the temperature.

---

[11] I. Golovcenco, I. Gh. Rusu, M. Rusu and V. Ştefan, *Anal. Şti., Univ. "Al. I. Cuza' Iaşi. Sect. Ib.*, **1966**, 74.

EXPERIMENTAL

Terephthalic aldehyde was synthesized by bromination of the *p*-xylene and subsequent hydrolysis of the $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-tetrabromo-*p*-xylene in sulphuric acid medium. [12]

Terephthalic bis-thiosemicarbazone. To 5 g terephthalic aldehyde dissolved in 250 ml ethanol a solution of 6.791 g thiosemicarbazide in 300 ml water and 25 ml glacial acetic acid was dropwise added at room temperature under strong stirring. Terephthalic bis-thiosemicarbazone separates at once as a fine, slightly yellowish powder. The stirring is continued for 1 h in order to complete the reaction. After separation by filtration it is well washed with hot water and then with ethanol. It recrystallizes from dimethylformamide by water addition. It is dried at 100° and then in vacuum.

$C_{10}H_{12}N_6S_2$ *Calcd.*: C, 42.85; H, 4.28; N, 30.00; S, 22.85%;
Found: C, 43.95; H, 4.37; N, 30.40; S, 23.70%.

The synthesis of the coordination polymers. To a solution of 1 g terephthalic bis-thiosemicarbazone in 50 ml dimethylformamide 1.1025 g Hg $(CH_3COO)_2$ dissolved in 50 ml dimethylformamide is added at room temperature and under vigorous stirring. A fine, mustard yellow suspension is formed. The stirring is continued for an hour, then the product is filtered, washed two or three times with dimethyl-formamide and afterwards with ethanol, until the filtrate becomes colourless. It is dried at 100—120° and then in vacuum.

For the synthesis of the Cd(II) polymer the procedure is the same; a solution of 0.95514 g $Cd(CH_3COO)_2 2H_2O$ in 50 ml dimethylformamide is used instead.

$(C_{10}H_{10}N_6S_2Cd)_n$ *Calcd.*: C, 30.76; H, 2.56; N, 21,51; S, 16.41; Cd, 28.76%;
Found: C, 30.13; H, 3.22; N, 21.27; S, 16.52; Cd, 28.06%.
Calcd.: N/Cd = 6.00 S/Cd = 2.00
Found.: N/Cd = 6.10 S/Cd = 2.01

$(C_{10}H_{10}N_6S_2Hg)_n$ *Calcd.*: C, 25.05; H, 2.08; N, 17.50; S, 13.38; Hg, 41.85%;
Found: — — N, 17.01; S, 13.29; Hg, 42.88%.
Calcd.: N/Hg = 6.00 S/Hg = 2.00
Found: N/Hg = 5.69 S/Hg = 1.94

---

[12] J. M. Snell and A. Weissberger "Organic Synthesis", Coll. Vol. 3, New York, 1952, p. 397.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 1359–1365 (1967)

RELATIONSHIP BETWEEN THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND THE DISPERSION DEGREE OF LYOPHILIC COLLOIDS

IX. 0.2 M SODIUM STEARATE, OLEATE AND ELAIDATE IN THE PRESENCE OF ALIPHATIC ALCOHOLS WITH LINEAR CHAIN

E. ANGELESCU and MINODORA RADU

Institute of Organic Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania
Division of Organic Colloids Bucharest, Splaiul Independenţei 89

Received May 26, 1967

The electrical conductivity and the viscosity of the 0.2M sodium stearate, oleate- and elaidate-, at 40, 50 and 60° have been measured, in order to investigate the influence exerted by normal aliphatic alcohols or by the geometrical isomerism of the molecule of the respective colloid on some colloidal properties of certain Na salts of fatty acids with 18 carbon atoms in the molecule. The results show that in spite of the soap's temperature and nature, the variations of the dispersion degree and of the structure of the systems under consideration which appear when adding the alcohols, are qualitatively the same.

The colloidal properties of several electrolytical association colloids in the presence of aliphatic alcohols, had been the topic of various studies.

Per Ekwall, [1] Rebinder, [2] Bose [3,4] and other research workers,[5–7] determined an increase in the soaps' viscosity which have various chain lengths, when adding lower alcohols. The results have been interpreted taking into account the formation of mixed micelles, supported by many researches. [8–11]

---

[1] Per Ekwall and K. Passinen, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1438 (1955).

[2] Z. N. Markina and P. A. Rebinder, *Doklady Akad. Nauk., S.S.S.R.*, **109**, 1156 (1956).

[3] A. N. Bose, *J. Indian Chem. Soc.*, **30**, 496 (1953) ; *Z. Phys. Chem.*, **204**, 16 (1955).

[4] A. N. Bose and J. Misra, *Kolloid-Z.*, **133**, 108 (1953) ; **163**, 22 (1959).

[5] D. G. Dervichian and F. Lachampt, *Bull. Soc. Chim.*, **12**, 189 (1945).

[6] M. L. Desalbres, *Bull. Soc. Chim.*, *1–2*, 26 (1950).

[7] A. V. Dumanschi, *Sovremenyk problemy, Fiz. Khim. i Khim. tehn.*, **2**, 68 (1938) ; ref. *Chem. Abstr.*, **34**, 3966^6 (1940).

[8] M. L. Corrin and W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, **14**, 640 (1946).

[9] W. D. Harkins and H. Oppenheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 808 (1949).

[10] H. B. Klevens, *J. Phys. and Colloid. Chem.*, **52**, 130 (1948) ; ref. K. Shinoda, "Colloidal Surfactants", New York, 1963, p. 12.

[11] J. W. McBain and G. A. Hoffmann, *J. Phys. and Colloid. Chem.*, **53**, 39 (1949) ; ref. R. C. Merrill, *J. Chem. Educ.*, **27**, 312 (1950).

A careful analysis of the data related to the electrical conductivity enables to draw the conclusion that the results show some contradictions, as stated by some authors,[12] but on the whole the electrical conductivity increases for very low alcohol concentrations and decreases when adding large alcohol quantities.[13–18]

Difficulties arising when comparing the electrical conductivity data are due to the fact that the variation of this property depends on the colloid's nature and its concentration, as well as on the alcohol's nature and the quantity added.

In other words the lypohilic character of the system, its dispersion degree, the volume, the structure of micelles as well as the alcohol solubilization, all are factors which may determine structure variations within the system and which lend a certain variation to the electrical conductivity.

Although the differences between some physical and chemical properties of the oleic and elaidic acids are already known, comparative studies on the colloidal properties of the salts of these acids are rather poor.

Results already published by one of the authors and co-workers[19,20] on the effect of *o*-cresol on the viscosity and the electrical conductivity of Na oleate and elaidate show some differences against saturated soaps in the presence of cresol.

Since one of the salts of the fatty acids we studied under various aspects was the stearate, the present paper deals with the comparative study of the alteration of the dispersion degree — electrical conductivity — of the Na stearate and of the stereoisomer soaps with 18 carbon atoms in the chain i.e. the Na oleate (the *cis*-form) and the Na elaidate (the *trans*-form).

With this end in view the electrical conductivity and the viscosity of the aqueous solutions of 0.2 M sodium stearate, oleate and elaidate have been determined in the presence of ethyl, n-propyl, n-butyl, n-amyl and n-hexyl alcohols, added under various concentrations, until a heterogeneous system had been obtained.

The measurements have been performed at 40, 50 and 60° and kept with a ± 0.05° accuracy. Mention must be made that the values under consideration remain constant against the time.

---

[12] A. F. H. Ward and A. G. Chitale, "Proc. Intern. Congr. Surface Activity", 2nd London I, 319 (1957).

[13] A. N. Bose and K. N. Mehrotra, *Kolloid-Z.*, **158**, 42 (1958).

[14] A. N. Bose and K. N. Mehrotra, *J. Prakt. Chem.*, *8*, 55 (1959).

[15] Per Ekwall, *Kolloid-Z.*, **136**, 37 (1954).

[16] K. Heckmann, *Kolloid-Z.*, **136**, 67 (1954).

[17] K. Passinen and Per Ekwall, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1450 (1955).

[18] A. W. Ralston and C. W. Hoerr, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2460 (1946).

[19] E. Angelescu and A. Woinarosky, *Kolloid-Z.*, **92**, 99, 355 (1940); **93**, 199 (1940).

[20] E. Angelescu and G. Popescu, *IVe Congrès International de la Détergence*, Bruxelles, 7–12 September 1964, Section B/IV/28, p. 641.

EXPERIMENTAL RESULTS

The installation used for determining the electrical conductivity had been mentioned in a previous paper.[21]

The viscosity has been determined by means of an Ostwald viscosimeter (flow time for water at 60° being 58.9 sec.) with an accuracy of almost 1%, and the density by means of a picnometer.

The concentration of the solutions has been expressed in moles per 1 kg solution.

Na stearate *p.a.* "Riedel-de Haën" and Na oleate *puriss.* "Serva" have been used. The Na elaidate has been prepared of elaidic acid B.D.H. to which an equivalent NaOH amount *p.a.* "Merck" has been added. The alcohols' purity has been checked by refraction indices.

It has been noticed that by adding the alcohols under study (except for the amyl and hexyl alcohol) the gelification temperature of the respective soaps is getting lower. This wholly agrees with other authors' remarks.[22] The solutions are getting clear as the alcohols' concentration increases. The alcohols with longer hydrocarbon chain (C_5 and C_6) yield greater viscosities, leading almost to the hardening of the system.

By representing the electrical conductivity of the solutions versus the concentration of added alcohols, one notices that the aspect of the curves is the same irrespective of temperature and the soap's nature. This accounts for figure 1 being plotted only at a single temperature (60°).

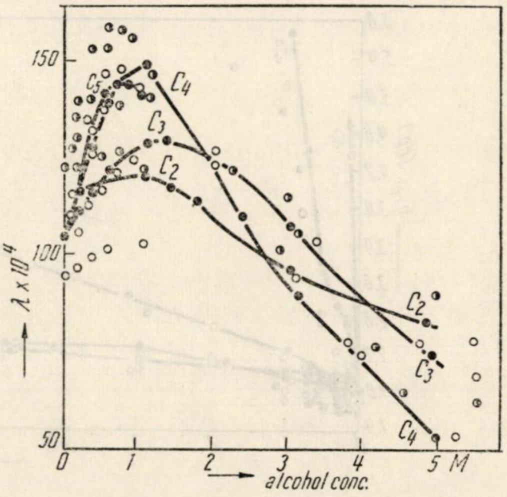


Fig. 1. — Electrical conductivity of 0.2 M soap solutions + alcohols (60°). (●) Sodium elaidate. (◑) Sodium oleate. (○) Sodium stearate.

The electrical conductivity increases when adding the first amounts of alcohols, then reaches a maximum which moves — except for the ethyl alcohol — towards higher alcohol's concentrations as the length of the chain gets shorter and then a continuous decrease follows.

While for low alcohol concentrations, in the range of the maximum conductivity, the values of the electrical conductivity are the greater, the longer the alcohol's chain is, for high alcohol concentrations the values are the greater the shorter the hydrocarbon chain of the alcohol is.

Since the curves representing the viscosity of the solutions *versus* the alcohol concentration do not show any characteristic differences with the temperature and the nature of the investigated soaps, in figure 2 are plotted the experimental data only for 60°. The viscosity of every solution increases when adding alcohols namely, the more the alcohol's hydrocarbon chain is longer.

---

[21] E. Angelescu and M. Radu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 131 (1966).

[22] A. Iurjenco and G. Storoj, *Kolloid. Zhur.*, **22**, 376 (1960).

While the viscosities of soaps with ethyl and propyl alcohol are very close for every alcohol concentration, the solutions' viscosities in the presence of butyl and amyl alcohol are greatly differing and even a viscosity leap can be noticed when adding n-amyl alcohol.

DISCUSSION

In 1954, Pilpel [23] had studied the formation of gels of various soaps in the presence of electrolytes and draw the conclusion that, as for oleate, the gelation of elaidate may be accounted for by the conversion of spherical micelles into cylindrical, interlinked micelles.

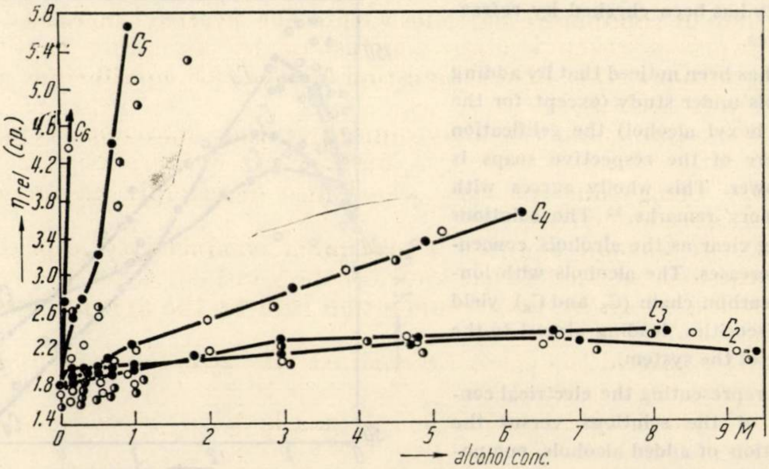


Fig. 2. — Viscosity of 0.2 M soap solutions + alcohols (60°). (●) Sodium elaidate. (◑) Sodium oleate. (○) Sodium stearate.

Other authors [24] had established that the critical concentration of micelles of the K elaidate is smaller than that of the K oleate and this can be assigned to a more regular orientation of the ions of the *trans*-form during micelles formation.

Our results show a decrease in the electrical conductivity of the solutions of pure soaps like oleate > elaidate > stearate which may be assigned to a decrease in the dispersion degree, the lyophilic character, in the above mentioned succession. This also agrees, with other authors' conclusions about a more marked association trend of elaidate in comparison with that of oleate. [24,25]

Since the curves in figs. 1 and 2 have the same shape, irrespective of the soap under consideration, one may draw the conclusion that the unsaturation or the geometrical isomerization of the molecules under our conditions, do not impart any qualitative difference to the action exerted by alcohols on the respective colloidal systems.

---

[23] N. Pilpel, *J. Colloid Sci.*, **9**, 285 (1954).

[24] B. Tamamushi and N. Nakadate, *Rept. Inst. Sci. Technol. Univ. Tokyo*, **7**, 7 (1953); ref. *Chem. Abstr.*, **47**, 8470 b (1953).

[25] B. Tamamushi, M. Shirai and K. Tamaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 467 (1958).

The increase in the electrical conductivity noticed for the first alcohol addition is assigned, by analogy to the soaps with cresol addition, to the increase in the dispersion degree of the system due to a more marked lyophilic character. This is achieved by alcohol solubilization in the soap micelle, i.e. by the penetration and orientation of alcohol molecules between the hydrocarbon chains of the soaps molecules forming the micelle with OH toward water.

Simultaneously with this phenomenon, the alcohol molecules weaken the attraction forces of the Van der Waals type, existing within micelle and thus the micelle is divided into several particles. Consequently, the number of conductive particles within the system, increases. Some research workers reach similar conclusions by assuming that under certain conditions, the alcohol addition moves the equilibrium toward spherical micelles. [26,27]

At the same time, the above interpretation does not exclude the possibility of forming H bonds, a number of counterions attached to the micelle, being thus released, which also determines an increase in the electrical conductivity. [17, 28]

Since by alcohol addition a maximum conductivity appears, one may assume that the alcohol has some contrary influences on the colloidal soap particles, which by their cooperation lead to the appearance of the maximum.

The decrease in the electrical conductivity after subsequent alcohol additions may be accounted for by the break in the separation of colloidal particles the very moment when a maximum dispersion degree had been reached, this being the result of the alcohol and the obvious appearance of a factor disadvantageous to the electrical conductivity: the increase of the micelles volume by solubilization of new alcohol amounts within micelle, the decrease of the specifical charge, the micelle getting heavier and therefore the mobility decrease. At the same time the dielectric constant of the dispersion medium varies [18] resulting in a decrease of the soap's dissociation degree and therefore the decrease of the electrical conductivity.

The flattening of the maximum, concomitantly with the decrease in the length of the alcohol chain, is accounted for by the increase of the alcohol solubility in water, the shorter its hydrocarbon chain, and therefore the decrease of solubilization within micelle. The alterations due to the solubilization of the first alcohol amounts are consequently less marked for the ethyl alcohol; in this case the electrical conductivity shows the slightest increase.

The effects unfavourable to the electrical conductivity —which occur when solubilizing alcohols in higher concentrations — are the more marked the longer the alcohol chain (fig. 1). These experimental data support the above interpretation since the alcohol is less solubilized in micelles, the slighter the variation of their volume and eventually their

---

[26] A. N. Bose and K. N. Mehrotra, *J. Colloid Sci.*, **11**, 250 (1956).

[27] A. N. Bose and K. N. Mehrotra, *Z. Phys. Chem.*, **206**, 339 (1957).

[28] K. Passinen and Per Ekwall, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 1215 (1956).

structure. As a result, from the alcohols under study, the ethanol added in the same molar ratio as compared to the other alcohols is the least solubilized and influences to the smallest extent the electrical conductivity of the investigated soaps : for high alcohol concentrations the greatest value of the electrical conductivity occurs for the soaps with ethanol addition and the smallest for those with n-butanol. For this case the *n*-amylic alcohol is not considered since, when added in greater amounts, the system becomes heterogeneous. Therefore, the more favourable the formation conditions for mixed micelles, the lower the electrical conductivity.

We mention that the greater the molecular weight of the solubilized alcohol, the heavier the micelle and therefore the smaller the electrical conductivity.

As for the influence of the *cis-trans*-isomerization on some colloidal properties, obvious differences have been noticed in the maximum domain of the conductivity i.e. : the increase in the electrical conductivity ($\Delta\lambda$) is more pronounced for the Na elaidate solution when *n*-butyl and *n*-amyl alcohols are added (for instance, with *n*-butyl alcohol $\Delta\lambda = 43 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ cm^{-1}), than for the Na oleate solution ($\Delta\lambda = 35 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ cm^{-1}); the maximum increase occurs for the systems with Na stearate ($\Delta\lambda = 54 \times 10^{-4}$ Ω^{-1} cm^{-1}). This fact supports the hypothesis of the existence of a greater number and dimensions of colloidal particles of the elaidate than of the oleate,[20] thus more favourable conditions resulting for the solubilization of alcohols and therefore of their effects. The increase of the viscosity of the investigated solutions concomitantly with the increase of the chain of added alcohol completes the conclusions drawn on the basis of electrical conductivity data. By alcohol solubilization, at the same time with the increase of the micelle's specific charge by the increase in the dispersion degree and the number of released counterions, a greater number of micelles occurs, but concomitantly with the greater amount[1, 17, 28] the micelles are mixed and eventually distorted.

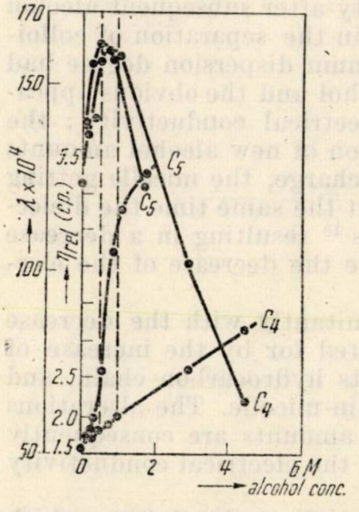


Fig. 3. — Electrical conductivity and viscosity of sodium oleate + n-butyl alcohol (C_4) or n-amyl alcohol (C_5) solutions (60°).

The slope alteration of the viscosity curves of the soaps studied in the presence of butyl and amyl alcohol takes place at the concentration (resp. 1 M and 0.5 M) corresponding to the initial decrease point of the electrical conductivity (fig. 3). This fact confirms our hypothesis on the formation of mixed micelles with a greater volume which increase with the amount of added alcohol.

Klevens [29] investigations led to the conclusion that the alcohols with a chain up to C_3, miscible with water, do not solubilize in the soap micelle.

---

[29] H. B. KLEVENS, *Chem. Rev.*, **47**, 1 (1950).

Nevertheless, the variation of the electrical conductivity and of the viscosity measured by us, as well as the results of other authors^4 lead to the conclusion, that the propyl as well as the ethyl alcohol, build up mixed soap-alcohol micelles, the latter however to a smaller extent. This is also the reason of the slow viscosity variation of the three soaps especially when adding ethyl alcohol. The appearance of a slight very flat maximum when adding ethyl alcohol in great concentrations is very likely due to the substitution of water layers around the micelles for alcohol molecules with the consequence of alteration within micelles' structure.

The research on the variation of some colloidal properties of the Na salts of fatty acids with 18 carbon atoms, when adding normal alyphatic alcohols, does not indicate the appearance of some qualitative differences due to the unsaturation or the geometrical isomerism of the molecule of the investigated electrolytical colloids.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1359–1365 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1367–1380 (1967)

OXIDATIVE DIMERIZATION OF INDOXYL ENAMINES TO 2,2'-BIINDOLYL DERIVATIVES

D. RĂILEANU, VIOLETA DANIEL, ELENA MOŞANU
and C. D. NENITZESCU

Institute of Organic Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, str. Polizu 1

Received June 27, 1967

By condensation of N-acetylindoxyl (I) with piperidine, N-acetyl-3-piperidinoindole (II) was obtained which on hydrolysis afforded the 3-piperidinoindole (III). N-Methyl-3-piperidinoindole (VI) was prepared by the condensation of N-methyl-O-acetylindoxyl (IV) with piperidine in a single step. On treatment with nitrous acid, N-acetyl-3-piperidinoindole (II) gave the N-acetyl-α-isatinoxime (IX) while in the same conditions the 3-piperidinoindole (III) and N-methyl-3-piperidinoindole (VI) underwent an oxidative dimerization with the formation of the 3,3'-dipiperidino-2,2'-biindolyl (X) and of the N,N'-dimethyl-3,3'-dipiperidino-2,2'-biindolyl (XI) respectively. Reaction mechanisms are proposed. The assigned structures were confirmed by the NMR, IR and UV spectra. These latter indicate also a hindered rotation around the 2,2'-carbon-carbon single bond in the molecule of the N,N'-dimethyl-3,3'-dipiperidino-2,2-biindolyl (XI).

The ketonic character of indoxyl and its derivatives is nowadays a well-established fact.[1-3] However only a few of the ketone carbonyl reactions were applied to indoxyls, especially the Reformatsky[4] and Knoevenagel[5] reactions.

Starting from N-acetylindoxyl, (I) which unlike the free indoxyl is stable to atmospheric conditions, by condensation with piperidine, the corresponding enamine was obtained in yields of about 70%, which has the structure of N-acetyl-3-piperidinoindole (II). The reaction proceeds in refluxing toluene in the presence of acetic acid which acts as a catalyst. In the absence of acetic acid or by using benzene instead of toluene as a solvent, the yields were lowered to less than 20 per cent. When *p*-toluenesulfonic acid was used as a catalyst no enamine could

---

[1] G. W. Kirby and S. W. Shah, *Chem. Comm.*, **1965**, 381.

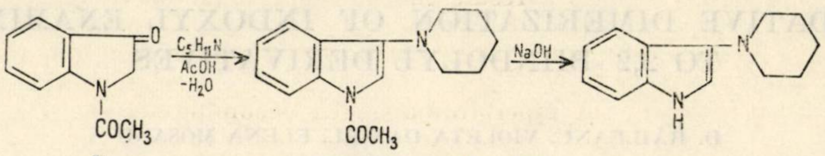
[2] S. J. Hott, A. E. Kellie, D. G. O'Sullivan and P. W. Sadler, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1217.

[3] B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 614 (1950).

[4] J. E. Pretka and H. G. Lindwall, *J. Org. Chem.*, **19**, 1080 (1954).

[5] C. D. Nenitzescu and D. Răileanu, *Chem. Ber.*, **91**, 1141 (1958).

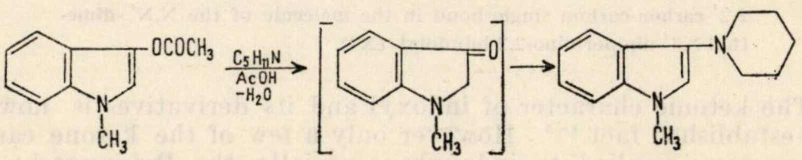
be isolated from the reaction mixture. By the alkaline hydrolysis of N-acetyl 3-piperidinoindole (II), 3-piperidinoindole (III) was obtained.



I II III

Both compounds (II and III) are stable and can be stored for an indefinite period of time. By contrast the parent compound, the 3-aminoindole,[6] and its homologues, the 2-metyl-3-aminoindole and its Nb-dimethyl derivative,[7] are unstable compounds and could be handled only as chlorohydrates or picrates. The same feature is displayed by the 2-phenyl-3-aminoindole and its derivatives.[8,9]

Further on it was established that piperidine can react also with O-acetylindoxyls, in the first step a transamination reaction taking place with formation of a free indoxyl, followed by the condensation step in which the corresponding enamine arises as a final product according to the above described reaction. In this way it was possible to obtain N-acetyl-3-piperidinoindole (II) directly from N,O-diacetylindoxyl in a single step, the selective hydrolysis of the O-acetyl group being thus avoided with a respective increase in the yields. The method was further extended to the synthesis of N-methyl-3-piperidinoindole (VI) from N-methyl-O-acetylindoxyl (IV). N-alkylindoxyls showing the same lack of stability as indoxyl itself — in fact N-methylindoxyl (V) has not yet been isolated — this method should prove convenient whenever avoiding the isolation of the unstable free N-alkylindoxyls is recommendable.



IV V VI

N-Methyl-3-piperidinoindole (VI), in contrast to compounds II and III, is relatively unstable and could not be stored more than a week without an appreciable alteration.

In order to establish the nucleophilic character of these enamines, the behavior of 3-piperidinoindoles towards nitrous acid was investigated. Taking into account the electronic configuration of compounds II, III and VI it was to be expected that the α-position of N-acetyl-3-piperidinoindole (II) should be more reactive. In the molecules of the non-acetylated 3-piperidinoindoles III and VI the two nitrogen atoms counterbalance each other's effects as indicated by the arrows in formulae VII and VIII. As a result the nucleophilicity of the respective α-positions should be appreciably reduced. On the other hand the acetyl group in compound II reduces the availability of the electron lone pair of the adjacent nitrogen, in this way the enamine system formed by the 2- and 3-carbons and the piperidine nitrogen becoming active.

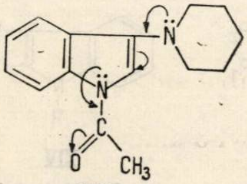
---

[6] W. Madelung, *Liebigs Ann. Chem.*, **405**, 92 (1914).

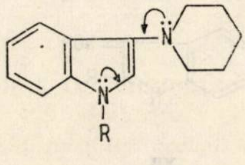
[7] H. Erdtman, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **69**, 2482 (1936).

[8] Huang-Hsinmin and F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2903.

[9] H. P. Patel and J. M. Tedder, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4593.

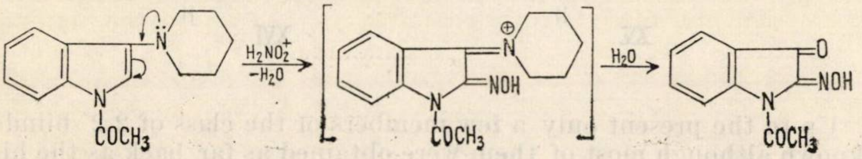


VII



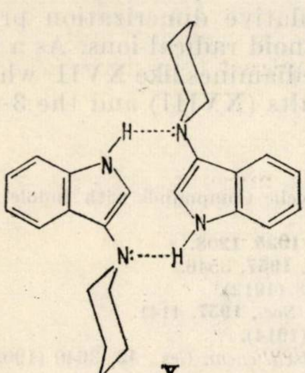
VIII (R=H,CH₃)

As it can be predicted from the above considerations the reaction of N-acetyl-3-piperidinoindole (II) with nitrous acid takes place according to the scheme of electrophilic attack on the enamine system. The nitrozating species attacks the α-position of the indole nucleus of II and after subsequent hydrolysis of the piperidine moiety, occurring in the reaction medium itself, the N-acetyl-α-isatinoxime is formed (IX).

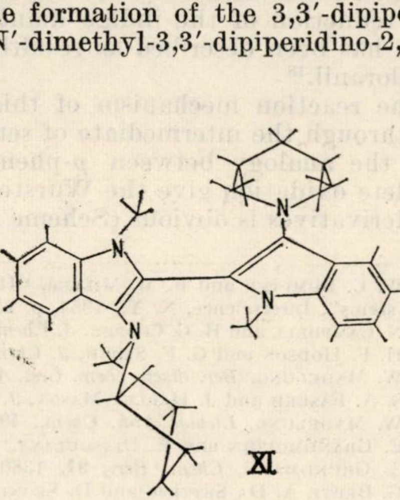


II IX

The 3-piperidinoindole (III) and its N-methyl-derivative VI exhibit a quite different behavior towards nitrous acid namely they undergo an oxidative dimerization with the formation of the 3,3′-dipiperidino-2,2′-biindolyl (X) and of the N,N′-dimethyl-3,3′-dipiperidino-2,2′-biindolyl (XI) respectively.

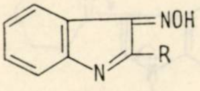


X



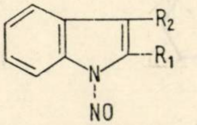
XI

The formation of 2,2′-biindolyl derivatives was somewhat unexpected since it is known that indole derivatives react with nitrous acid in aqueous acetic acid medium with the formation of either oximinoindolenines (XII), N-nitrosoindoles[10] (XIII) or C-nitrosoindoles[11] (XIV). Nevertheless unsubstituted indole in the same conditions gives rise also to two dimeric products : the indole-red (XV) and the so-called "dinitrosoindole"[12] (XVI).



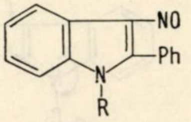
XII

R= alkyl, aryl



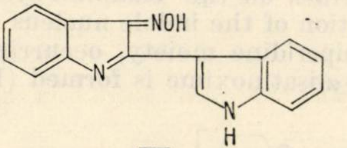
XIII

R_1 = H, alkyl, aryl
R_2 = alkyl, aryl

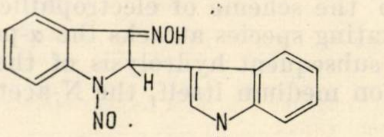


XIV

R= alkyl, aryl



XV



XVI

Up to the present only a few members of the class of 2,2′-biindolyl are known although most of them were obtained as far back as the historical period of the indigo syntheses. Thus the 2,2′-biindolyl[13,14] and the 3,3′-diamino-2,2′-biindolyl[15] are intermediates of the Madelung synthesis which consists essentially of the cyclization of oxal-O,O′-ditoluidide in an alkaline fusion mixture. The 3,3′-dianilino-2,2′-biindolyl was obtained by the reduction of the indigo dianil.[16,17] More recently also the 2,2′-biskatyl has been described as resulting from the oxidation of diskatole with chloranil.[18]

The reaction mechanism of this oxidative dimerization probably occurs through the intermediate of semiquinoid radical-ions. As a matter of fact the analogy between *p*-phenylenediamines like XVII which by incomplete oxidation give the Würster's salts (XVIII) and the 3-aminoindole derivatives is obvious (Scheme 1).

---

[10] W. C. Sumpter and F. M. Miller, "Heterocyclic Compounds with Indole and Carbazole Systems", Interscience, N. Y., 1954, p. 25.

[11] N. Campbell and R. C. Cooper, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1208.

[12] H. F. Hodson and G. F. Smith, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 3546.

[13] W. Madelung, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **45**, 1128 (1912).

[14] S. A. Faseeh and J. Harley-Mason, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4141.

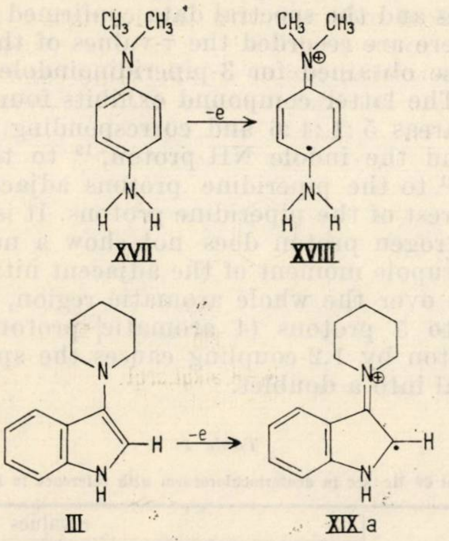
[15] W. Madelung, *Liebigs Ann. Chem.*, **405**, 58 (1914).

[16] E. Grandmougin and E. Dessoulavy, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **42**, 3640 (1909).

[17] C. Grundmann, *Chem. Ber.*, **91**, 1380 (1958).

[18] G. Berti, A. Da Settimo and D. Segnini, *Tetrahedron Letters*, **26**, 13 (1960).

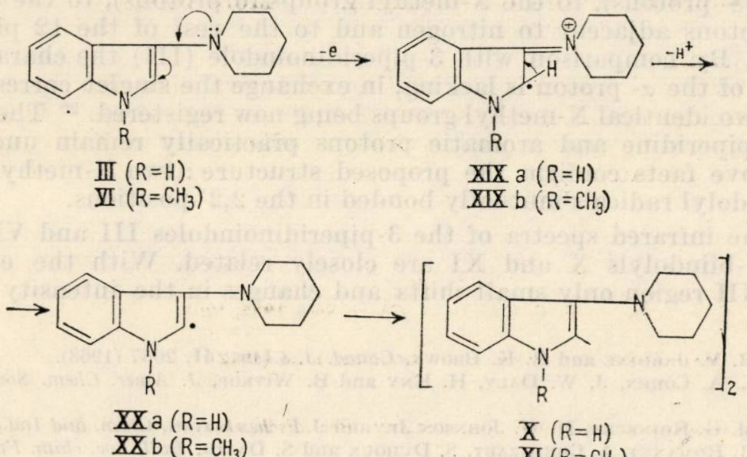
Scheme 1)*


CH₃ CH₃
N
-e
CH₃ CH₃
N⊕
N
H H
XVII
XVIII
N
-e
H
N
H
III
N⊕
H
N
H
XIX a

*) Only one canonical form is represented for each species, which is of significance in the present case.

According to this hypothesis a nitrous acidium species, $H_2NO_2^+$ or NO^+ pulls out an electron from the α-position of 3-piperidinoindole (III) or its N-methyl derivative VI, the semiquinoid radical-ion XIX being thus formed which is stabilized by elimination of a proton from the same position. The resulted free radical XX, dimerizes with the formation of the respective biindolyls (X, XI) (Scheme 2).

Scheme 2


N
-e
N
R
III (R=H)
VI (R=CH₃)
⊖
N
H
-H⁺
N
R
XIX a (R=H)
XIX b (R=CH₃)
N
N
R
XX a (R=H)
XX b (R=CH₃)
N
N
R
2
X (R=H)
XI (R=CH₃)

NMR measurements could be performed only for the N,N′-dimethyl-3,3′-dipiperidino-2,2′-biindolyl (XI), which fulfills the necessary solubility conditions and the spectral data confirmed the proposed structure. In table 1 there are recorded the τ-values of the proton signals of XI as well as those obtained for 3-piperidinoindole (III), taken as a model compound. The latter compound exhibits four absorption regions with the relative areas 5 :1 :4 :6 and corresponding respectively to the aromatic region and the indole NH-proton, [19] to the α-proton of the indole nucleus, [19-21] to the piperidine protons adjacent to the nitrogen and finally to the rest of the piperidine protons. It is worth mentioning that the indole nitrogen proton does not show a net absorption peak. Owing to the quadrupole moment of the adjacent nitrogen, its absorption is being broadened over the whole aromatic region, [22] whose integrated area corresponds to 5 protons (4 aromatic protons + 1 NH-proton). The latter NH-proton by 1,2-coupling causes the splitting of the adjacent 2-proton signal into a doublet.

Table 1

NMR spectral data *) at 60 Mc/sec in deuteriochloroform with reference to internal tetramethylsilane

Structure	τ values				
	α-H	$N-CH_2$	$-CH_2$	Aryl−H	$N-CH_3$
3-Piperidinoindole	3.38 doublet	6.96 triplet	8.33 multiplet	2.84 multiplet	—
N,N-Dimethyl-3,3′-dipiperidino-2,2′-biindolyl (XI)	—	6.92 broad	8.48 broad	2.75 broad	6.60 multiplet

*) The signal positions are measured at the center of the symmetrical and at the highest peak of the asymmetrical multiplets.

The NMR spectrum of the dimer XI exhibits also four absorption regions with the relative areas 4 :3 :4 :6 and corresponding to the aromatic region (8 protons), to the N-methyl groups (6 protons), to the 8 piperidine protons adjacent to nitrogen and to the rest of the 12 piperidine protons. By comparison with 3-piperidinoindole (III) the characteristic doublet of the α- proton is lacking, in exchange the singlet corresponding to the two identical N-methyl groups being now registered. [20] The regions of the piperidine and aromatic protons practically remain unchanged. The above facts confirm the proposed structure : two N-methyl-3-piperidinoindolyl radicals mutually bonded in the 2,2′-positions.

The infrared spectra of the 3-piperidinoindoles III and VI and of the 2,2′-biindolyls X and XI are closely related. With the exception of the NH region only small shifts and changes in the intensity of some bands are registered which indicate the absence of any important modifications in the vibration modes of the molecules.

---

[19] R. V. Jardine and R. K. Brown, *Canad. J. Chem.*, **41**, 2067 (1963).

[20] L. A. Cohen, J. W. Daly, H. Kny and B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2184 (1960).

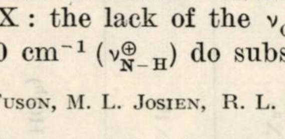
[21] M. G. Reinecke, H. W. Johnson Jr. and J. F. Sebastian, *Chem. and Ind.*, **1964**, 151.

[22] R. Romanet, A. Chemizart, S. Duhoux and S. David, *Bull. Soc. chim. France*, **1963**, 1048.

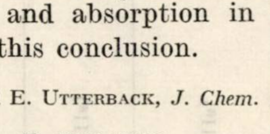
3-Piperidinoindole (III) exhibits in CCl_4 solution a very strong and sharp NH band at 3494 cm^{-1} which in the solid state (KBr pellet) is shifted to 3230 cm^{-1} (half-width : 3120–3340 cm^{-1}), the broadening being ascribed to intermolecular associations. These data are in accordance to literature which indicates invariably in the case of indoles the presence of a ν_{NH}-band at about 3490 cm^{-1} in CCl_4 and $CHCl_3$ solutions [23] and which in the solid state shifts owing to intermolecular associations within the interval 3144–3425 cm^{-1}. [24] The fact that the dimer X shows in CCl_4 solution a broad band with the maximum at 3317 cm^{-1} (half-width : 3260–3360 cm^{-1}) can be ascribed to intramolecular hydrogen-bonding to the piperidine nitrogen. The position of the band remains unchanged in a more concentrated solution of CS_2. The impossibility to acetylate compound X even under drastic conditions can be explained both by the hydrogen bonding and steric hindrance exerted by the piperidine moieties. The occurrence of a single ν_{NH} -band confirms the presence of two identical indole nuclei interbonded in symmetrical positions. In the solid state (KBr pellet) the same band is shifted to 3275 cm^{-1} (half-width 3230-3330 cm^{-1}) owing to the intermolecular association.

The numerous more or less characteristic bands which arise in the majority of indole derivatives [25] are shown by all the described compounds with only a few exceptions otherwise quite frequently encountered in the indole series (Table 2).

The IR spectrum, in solid state, of the chlorohydrate of N-acetyl-3-piperidinoindole (XXI) previously considered as possessing the strongest enamine character among the described compounds was also measured. No absorption was registered in the region 1650–1700 cm^{-1} ($\nu_{C=\overset{\oplus}{N}}$), but in exchange a strong absorption in the region 2550–2580 cm^{-1} characteristic to $\nu_{\overset{\oplus}{N}-H}$ did arise. This behavior is of an ordinary tertiary amine chlorohydrate, namely XXI, the immonium structure XXII of an enamine chlorohydrate being thus excluded.



XXI



XXII

The same structural features are exhibited by the dichlorohydrates of dimer X : the lack of the $\nu_{C=\overset{\oplus}{N}}$ band and absorption in the region 2400–2700 cm^{-1} ($\nu_{\overset{\oplus}{N}-H}$) do substantiate this conclusion.

---

[23] N. Fuson, M. L. Josien, R. L. Powell and E. Utterback, *J. Chem. Phys.*, **20**, 145 (1952).

[24] F. Millich and E. I. Becker, *J. Org. Chem.*, **23**, 1096 (1958).

[25] J. Kanaoka, J. Ban, T. Oishi, O. Yonemitsu, M. Tershima, T. Kimura and M. Nakagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **8**, 294 (1960).

Table 2

IR absorptions assigned to indole nuclei

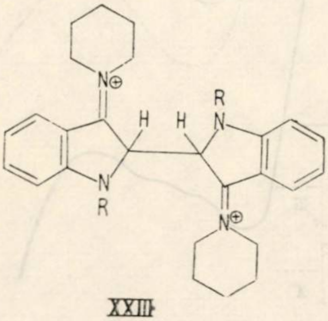
Compound	Wave number (cm^{-1})												
II$^{a)}$	1634 vw	1597 w	1575 w	1457 vs	1385 vs	1230 s	1031 w	890 w 932 s	864 w	807 vw	771 w	758 s	728 s
III$^{a)}$	1618 w	1580 w	1560 w	1460 m	1377 m	1237 s	1017 w	897 w	867 w	795 w	768 w	740 vs	714 m
VI$^{a)}$	1615 w	1578 vw	1564 vw	1477 m	1329 s	1250 s	1037 m	890 w	860 w	780 w	770 w	741 vs	—
X$^{a)}$	1605 vw	1580 sh	1550 sh	1480 w	1335 s	1240 s	1030 m	890 m	872 w	820 vw	760 m	740 vs	700 m
XI$^{a)}$	1610 w	1593 w	1575 w	1467 vs	1373 vs	1240 vs	1001 m	895 vw	850 vw	780 vw	765 vw	740 vs	—
II. HCl$^{b)}$	1610 m	1588 w	—	1472 vs	1342 vs	1246 vs	1000 m	888 w 940 m	862 w	818 w	782 m	750 vs	—
X.2HCl.H$_2$O$^{b)}$	1623 w	1588 vw	—	1455 s	1345 s	1240 m	1013 w	905 vw	860 w	820 vw	782 sh	750 vs	710 w

a) Region of 890 – 1700 cm^{-1} in CCl_4 solution; region of 700 – 890 cm^{-1} in KBr pellet

b) KBr pellet

The above observations are in accordance to the criteria established by Witkop [26] for differentiating the quaternary immonium from the tertiary amonium.

In the light of these findings the resistance to hydrolysis of the 3-piperidinoindole (III) and of the corresponding biindolyl X as well as of the dimer XI becomes plausible. Not even in refluxing 10% aqueous or alcoholic HCl could the corresponding ketones (indoxyl and indigo-white respectively) be obtained. Neither led the addition of $FeCl_3$ and potassium ferricyanide to the formation of indigo. Accordingly, the hypothesis of a structure of type XXIII, as a necessary intermediate for such a reaction, becomes probable.



XXIII

An appreciable part in this behavior may be held also on the one hand by the intramolecular hydrogen bonding in the molecule of X which results in the blocking of the lone pair electrons of the piperidine nitrogen and, on the other hand by the lack of planarity of the molecule of XI. The noncoplanarity in the latter case is substantiated by an examination of the UV spectra which indicate the existence of a hindered rotation of the 2,2′-single bond in the molecule of the biindolyl XI. Its spectrum (Fig. 1) is similar to that of the N-methyl-3-piperidinoindole (VI).

The indole nuclei of molecule XI, with their 2,2′-positions being O,O′-disubstituted, are deviated from coplanarity and the resonance between them being appreciably hindered, they behave to a considerable extent like independent units.

As a result, the extinction coefficients of XI should be theoretically about the double of those of N-methyl-3-piperidinoindole (VI), each molecule of XI containing two indole nuclei and thus absorbing with a double intensity. In the case of a "true dimer" containing one indole nucleus linked to an indoline moiety whose absorption can be considered as negligible, the absorptions should have been of the same order of magnitude as for VI. In fact the experimental ratios of the extinction coefficients of XI and VI in the regions 240 and 300 mμ (Table 3) are 1.87 and 3.30 respectively.

On the other hand in the molecule of XI, the resonance becomes possible between the two coplanar indole nuclei in an analogous way to the 2,2′-biindolyl, as it can be ascertained from an examination of the models. The UV spectra confirm this fact, both compounds absorbing in the same region of the spectrum with comparable intensities (Table 3).

---

[26] B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 2873 (1956).

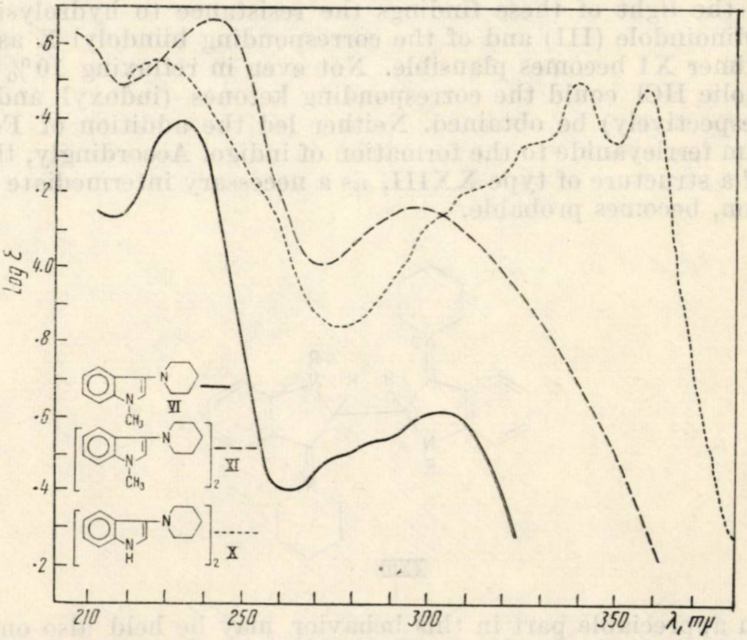


Fig. 1. — Ultraviolet spectra (in 95 % ethanol) of compounds VI, X and XI.

Table 3

UV absorptions maxima in ethanol

Compound	λ_{max}^{EtOH}, mμ (ε)			
VI	232 (23,720)	302 (4140)	—	—
XI	241 (44,300)	294 (13,700)	—	—
2,2′-biindolyl [14]	224 (28,630)	—	333 (51,240)	351 (47,730)
X	224 (34,900)	—	342 (28,700) 324 (20,700) (shoulder)	358 (29,820)

EXPERIMENTAL

All melting points are uncorrected.

IR spectra were determined with Zeiss-UR 10 and Perkin-Elmer 621 spectrophotometers and UV spectra with manual Universal-Zeiss and recording CF4 Optica Milano spectrophotometers. NMR measurements were performed on a Varian A-60A instrument, tetramethylsilane being used as an internal standard and deuteriochloroform as a solvent.

N,O-Diacetylindoxyl was obtained by the cyclization of N-acetylphenylglycine-O-carboxylic acid in a refluxing mixture of acetic anhydride and triethylamine [27] and the N-acetylindoxyl by the selective hydrolysis of the former with aqueous Na_2SO_3. [27,28]

N-Acetyl-3-piperidinoindole (II)

A. From N-acetylindoxyl (I). In a mixture of 30 ml of piperidine and 30 ml of toluene, 20 g of N-acetylindoxyl were dissolved by heating on a water bath and 110 ml of toluene and 5. ml of acetic acid were subsequently added. The reaction mixture was refluxed for about 8 hours using a water separator, whereupon the separation of the aqueous phase was very much reduced without ceasing completely. After cooling the reaction mixture was thoroughly shaken with 120 ml of HCl (1 :3). Frequent separation of the layers was rendered difficult by the formation of an emulsion which could be broken by adding active carbon and filtration at the water pump. The toluene layer was extracted with another portion of HCl (1 :3) as previously described. The combined aqueous layers were cooled by adding 200 g of crushed ice and subsequently alkalized with 10% aqueous NaOH. A very viscous paste separated which crystallyzed over night and more readily on seeding. After filtration and drying 19.75 g of II were obtained, m.p. 65–70°, which could be used in the next step without a further purification (yield 71%).

B. From N,O-*diacetylindoxyl.* In a mixture of 140 ml of toluene and 30 ml of piperidine, 20 g of N,O-diacetylindoxyl were dissolved. After addition of 5 ml of acetic acid the whole was refluxed for 24 hours using a water separator for the aqueous phase. After being cooled the reaction mixture was worked out as under A. The crude product after drying was chromatographed on a Woelm basic alumina (activity grade I) column (24 × 250 mm), methylene chloride being used as solvent and eluent. After removal of the solvent 15.5 g of II, m. p. 71–73° were obtained (yield 69%) which could be used in the next step without a further purification.

An analytical sample was obtained by recrystallization from 60% ethanol, m.p. 90°.

$C_{15}H_{18}N_2O$ (242,3) *Calcd* : C, 74.35 ; H, 7.48 ;N, 11.56

Found : C, 74.60 ; H, 7.69 ; N, 11.61

IR spectrum (in CCl_4) : ν_{CO}1700 ; ν_{CH_2} 2805, 2860, 2942 cm^{-1} (the bands of the indole nucleus are recorded in table 2).

UV spectrum (in ethanol) : λ_{max} ($\log \in$) 222 (4.342), 248 (3.996) (shoulder), 307 mμ (3.941).

Chlorohydrate XXI. Into a solution of 1 g of II in 50 ml of absolute ether dry gaseous HCl was bubbled until no more precipitate was formed. After filtration and recrystallization from absolute alcohol white crystals with m.p. 235–240° (dec.) were obtained.

$C_{15}H_{18}N_2O \cdot HCl$ (278.8)

Calcd. : C, 64.62 ; H, 6.86 ; Cl, 12.72 ; N, 10.06

Found : C, 64.86 ; H, 7.00 ; Cl, 12.66 ; N, 10.32

IR spectrum (KBr pellet) : ν_{CO}1720 ; $\nu^{\oplus}_{NH}$ 2250–2380 ; ν_{CH_2} 2875, 2955 cm^{-1} (the bands of the indole nucleus are recorded in table II).

---

[27] D. Răileanu, O. Simon-Constantinescu, E. Moşanu and C. D. Nenitzescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 105 (1967).

[28] German pat. 108. 761 ; P. Friedländer, *Fortschr. Teerfarben-Fabrik.*, **5**, 941 (1897–1900) ; *Chem. Zentr.*, **1900** II, 653.

3-Piperidinoindole (III)

In a solution of 10 g of NaOH in 100 ml of alcohol and 25 ml of water, 10 g N-acetyl-3-piperidinoindole (II) were dissolved and the mixture was refluxed for one hour and a half. After cooling at room temperature some crushed ice was added and the whole diluted with 250 ml of water. A white precipitate separated which after filtration was washed with water and after drying in vacuo furnished 7.5 g of III, m.p. 117–118° (yield 91%).

An analytical sample was recrystallized from 50% ethanol, m.p. 119°.

$C_{13}H_{16}N_2$ (200,3) *Calcd.* : C, 77.95 ; H, 8.05 ; N, 13.99
Found : C, 78.07 ; H, 8.16 ; N, 13.74

IR spectrum (in CCl_4) : ν_{CH_2} 2795, 2860, 2940 ; ν_{NH} 3492 ; (KBr pellet) : ν_{NH} 3220 cm^{-1} (the bands of the indole nucleus are recorded in table 2).

UV spectrum (in ethanol) : λ_{max} (log ∊) 230 (4.380), 290 mμ (3.603).

N-Methylphenylglycine-O-carboxylic acid

The method followed was that of Vorländer and Mumme [29] but as no details had been given by the authors the experimental conditions and the results are described.

In a solution of 10 g of NaOH in 100 ml of water 25 g of phenylglycine-*o*-carboxylic acid were dissolved. After dissolution occured 12 ml of methyl iodide were added in the cold and subsequently gentle refluxing of the reaction mixture was maintained for 7 hours during which time all the methyl iodide was consumed. After cooling and acidifying with HCl (1 :1) the reaction mixture was left over night in the refrigerator. After filtration of the separated precipitate and recrystallization from water 17.5 g (yield 65%) of N-methylphenylglycine-*o*-carboxilic acid were obtained, m.p. 189° (dec.) (lit. [29] m.p. : 189° (dec)).

N-Methyl-O-acetylindoxyl (IV)

The method described by Ettinger and Friedländer [30] was essentially followed. To a suspension heated to reflux of 13.5 g of sodium acetate freshly fused in 83 ml of acetic anhydride, 17.5 g of N-methylphenylglycine-*o*-carboxylic acid were added with good stirring and refluxing was continued for fortyfive minutes. After removal under reduced pressure of the acetic anhydride, the residue was well shaken with 200 ml of water. A mass of granules separated which after filtration, washing and drying in a vacuum dessicator furnished 15 g of IV (yield 95%), m.p. 56–58° (lit. [30] m.p. 57°).

N-Methyl-3-piperidinoindole (VI)

In an inert gas atmosphere, 20 g of IV were dissolved in 130 ml of toluene to which 27 ml of piperidine and 45 ml of glacial acetic acid were added. The whole was refluxed using a water separator for the aqueous phase. The reaction mixture was extracted with HCl (1 :3) and the combined acid layers alkalized as described for II. After filtration, washing and drying in a vacuum dessicator, 12.5 g of VI were obtained (yield 55%), m.p. 71–72°, sufficiently pure to be used in the next step.

An analytical sample was purified by steam distillation, m.p. 75–76°.

$C_{14}H_{18}N_2$ (214,3) *Calcd.* : C, 78.46 ; H, 8.46 ; N, 13.08
Found : C, 78.17 ; H, 8.68 ; N, 13.18

---

[29] D. Vorländer and F. Mumme, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **35**, 1699 (1902).

[30] L. Ettinger and P. Friedländer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **45**, 2074 (1912).

IR spectrum (in CCl_4) : ν_{CH_2} and ν_{NCH_2} 2745, 2795, 2860, 2945 cm^{-1} (the bands of the indole nucleus are recorded in table 2).

UV spectrum (in ethanol) : λ (log ∈) 233 (4.377), 286 (3.523) (shoulder), 302 mμ (3.615).

N-Acetyl-α-isatinoxime (IX)

To a solution of 0.5 g of N-acetyl-3-piperidinoindole (II) in 5 ml of acetic acid 0.25 g of $NaNO_2$ dissolved in 2 ml of water were added with stirring. Almost immediately a crystalline precipitate separated which after filtration, washing with water and drying weighed 0.25 g (yield 59%). After recrystallization from alcohol m.p. 230–231 (dec.) (lit. [31] m p. 231–232 (dec.)). A mixed melting point with an authentic sample of N-acetyl-α-isatinoxime showed no depression.

3,3'-Dipiperidino-2,2'-biindolyl (X)

In 80 ml of acetic acid, 10 g of 3-piperidinoindole (III) were dissolved and the solution was cooled by adding some crushed ice. With good stirring a solution of 3.5 g of $NaNO_2$ in 25 ml of water was rapidly added in small portions and the reaction mixture was left for half an hour and diluted with 400 ml of water. A white crystalline precipitate separated which after filtration and washing with water and warm alcohol was dried affording 4 g of X (yield 50%), m.p. 320° (Boetius apparatus).

An analytical sample was recrystallized from dioxane, m.p. 328°.

$C_{26}H_{30}N_4$ (398.5) *Calcd.* : C, 78.35 ; H, 7.59 ; N, 14.06

Found. : C, 78.55 ; H, 7.74 ; N, 14.05

Mol. wt. (*Rast*) : 355 (the compound was difficultly soluble in camphor).

IR spectrum (in CCl_4) : ν_{CH_2} 2815, 2845, 2935 ; ν_{NH} 3315 ; (KBr pellet) : ν_{NH} 3275 cm^{-1} (the maxima of the indole nuclei are recorded in table 2).

UV spectrum (in ethanol) : λ_{max} (log ∈) 225 (4.543), 316 (4.208) (shoulder), 328 (4.316) (shoulder), 340 (4.474), 358 mμ (4.476).

Chlorohydrate $2C_{26}H_{30}N_4 \cdot 5HCl \cdot 5H_2O$ (*XXIV*). In a mixture of 10 ml of HCl (1 :1) and 10 ml of ethanol 1 g of X was dissolved. The solution was shaken with active carbon and after filtration the alcohol was removed under reduced pressure. From the remaining aqueous solution the chlorohydrate XXIV crystallized which after filtration and drying in a vacuum dessicator had a melting point of 213° (dec.). The chlorohydrate is unstable. Attempts of recrystallization from aqueous solvents as well as heating at 110° resulted in the regeneration of the free base X.

$2\ C_{26}H_{30}N_4 \cdot 5\ HCl \cdot 5\ H_2O$ (1058.5)

Calcd. : C, 58.10 ; H, 7.05 ; Cl, 16.76 ; N, 10.58

Found : C, 57.99 ; H, 7.08 ; Cl, 16.66 ; N, 10.98

Chlorohydrate $C_{26}H_{30}N_4 \cdot 2\ HCl \cdot H_2O$ (*XXV*). In order to obtain an anhydrous chlorohydrate, 0.5 g of X were dissolved in 50 ml of dry $CHCl_3$ and gaseous HCl was bubbled through the solution. A precipitate deposited on the walls of the vessel, m.p. 115° (dec.) which could not be purified for analysis. With the purpose of recovering the unseparated material and no precautions against moisture having been taken dry ether was added to the chloroform filtrate which caused separation of the chlorohydrateXXV, white crystals with m.p. 213° (dec.). No depression of the mixed melting point with the chlorohydrate XIV could be observed.

---

[31] A. Etienne, *Bull. Soc. chim. France*, **1948**, 651.

$C_{26}H_{30}N_4 \cdot 2\ HCl \cdot H_2O$ (491.4)

Calcd. : C, 63.50 ; H, 7.38 ; Cl, 14.43 ; N, 11.4

Found : C, 63.98 ; H, 7.23 ; Cl, 14.29 ; N, 11.32

IR spectrum (KBr pellet) : $\nu^{\oplus}_{N-H}$ 2400–2700 cm^{-1}; no absorption was observed in the region of $\nu^{\oplus}_{C=N}$.

N,N′-Dimethyl-3,3′-dipiperidino-2,2′-biindolyl (XI)

In 24 ml of acetic acid 3.5 g of VI were dissolved and 1.25 g of $NaNO_2$ in 10 ml of water were added with stirring. The reaction mixture was left at room temperature for 6 hours following which the red colour initially observed changed to brown. The reaction mixture was diluted with 200 ml of water and the separated precipitate was filtered and purified by boiling with 20 ml ethanol. The alcoholic suspension was left overnight in the refrigerator and after filtration and drying 1.5 g of XI (yield 43%) were obtained, m.p. 179°.

$C_{28}H_{34}N_4$(426.6) *Calcd.* : C, 78.80 ; H, 8.03 ; N, 13.13

Found. : C, 78.63 ; H, 8.26 ; N, 13.05

Mol. wt. (*Rast*) : 411

IR spectrum (in CCl_4) : ν_{CH_2} 2810, 2860 and 2940 cm^{-1}, (bands of indole nuclei are recorded in table 2).

UV spectrum (in ethanol) : λ_{max} (log ∈) 241 (4.652), 294 mμ (4.137).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1381–1388 (1967)

DAS SYSTEM AMMONIUMNITRAT – GUANIDINIUMNITRAT – WASSER

BERECHNUNG DER OPTIMALEN KRISTALLISATIONSBEDINGUNGEN EINER DER SALZKOMPONENTEN

F. KEREK, R. BACALOGLU und G. OSTROGOVICH

aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Timişoara, str. Bocşei 6

Eingegangen am 17. September 1966

Es wurden die Löslichkeitsisothermen des ternären Systems im Temperaturintervall 10–80^0 bestimmt. Der Einfluß, den das Ammoniumnitrat auf die Löslichkeit des Guanidiniumnitrates ausübt, wurde auch mit Hilfe der Veränderung der „letzten Lösungswärme" dieser Komponente als Funktion des Verhältnisses NH_4NO_3/H_2O verfolgt. Aus der Zusammensetzung der an beiden Salzkomponenten gesättigten Gemische wurden die Gleichungen (1) und (2) für die Abhängigkeit der eutektischen Molenbrüche von der Temperatur bestimmt. Mit Hilfe dieser Gleichungen können die optimalen Kristallisationsbedingungen für eine der Salzkomponenten errechnet werden.

An andere Forschungen unseres Labors anlehnend, fanden wir es nützlich die optimalen Parameter zur Abscheidung des Guanidiniumnitrates durch Kristallisation aus dem ternären, im Titel angeführten Gemische, festzustellen. Es war daher ein gründliches Studium dieses Systems nötig, da die Fachliteratur uns nur wenige Löslichkeitsdaten vom binären Gemisch Guanidiniumnitrat/Wasser [1,2] und selbstverständlich ausreichende Daten über das binäre Gemisch Ammoniumnitrat/Wasser [3] lieferte.

Um eine vollständigere Lösung des vorgenommenen Problems zu erlangen, haben wir in breiteren Konzentrations- und Temperaturbereichen Löslichkeitsbestimmungen mit Hilfe zweier Methoden durchgeführt und zwar war die erste : eine chemische (im Prinzip auf einer quantitativen Analyse der im Thermostat aufbewahrten gesättigten Lösungen

---

[1] T. Urbanski und I. Skrzynecki, *Roczniki Chem.*, **16**, 353 (1936) ; *Chem. Zentr.*, **1937** I, 3133.

[2] J. Thiele, *Liebigs Ann. Chem.*, **270**, 26 (1897).

[3] „Spravotchnik po Rastvorimosti", 1. Bd., Izd. A. N. SSSR, Moskau – Leningrad, 1961, S. 217.

beruhende); die andere — eine physikalische, auch synthetische Methode benannt, die sich auf die Bestimmung jener Temperatur stützt, bei welcher die feste Phase aus einem heterogenen Gemisch bekannter Zusammensetzung verschwindet. Zu diesem Zweck benützten wir einen in unserem Labor von Nemes[4] erdachten und gebauten Apparat (siehe seine prinzipielle Beschreibung im experimentellen Teil).

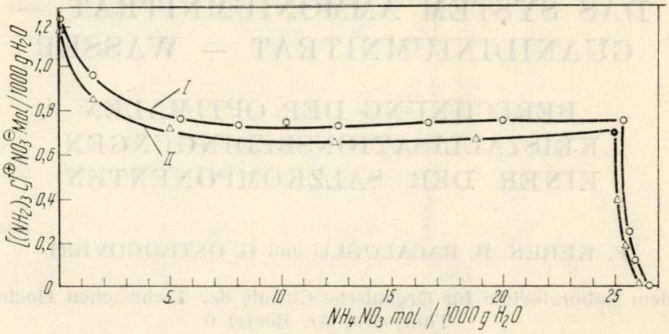


Abb. 1. — Die durch zwei Methoden, bei 25° erhaltenen Löslichkeitsisothermen des Systems: Ammoniumnitrat — Guanidiniumnitrat — Wasser. *I*, chemische Methode; *II*, physikalische (synthetische) Methode.

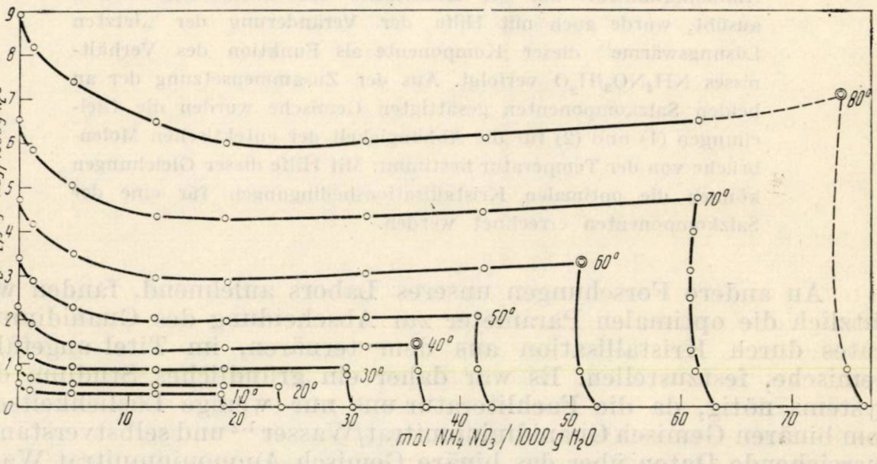


Abb. 2. — Die für 10°, 20°, 30°, ...80° erhaltenen Löslichkeitsisothermen des Systems: Ammoniumnitrat — Guanidiniumnitrat — Wasser. ◎ Extrapolierte Werte.

Die erste Methode erlaubte uns, bei vorher festgesetzten Temperaturen, Löslichkeitsdaten mit einer im Falle der gleichzeitigen Bestimmung von zwei sehr ähnlichen Ionen, wie jene von Ammonium und von Guanidinium, üblichen analytischen Genauigkeit zu erlangen.

---

[4] A. Nemes, „Gerät und Arbeitsvorgang für schnelle Reihenbestimmung der Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten nach der synthetischen Methode"; an der dritten Republikanischen Chemischen Konferenz in Timişoara (27.—30. Juni 1966) vorgelegte Mitteilung der Methode und des Apparates, die zum rumänischen Patent angemeldet sind und in einer inländischen Zeitschrift veröffentlicht werden.

Genauere Ergebnisse erhält man mit der zweiten Methode, wo praktisch nur der Wägungsfehler der Komponenten vorkommt.

Wenn man beide Methoden mit Hilfe der bei 25° erhaltenen Löslichkeitskurven vergleicht, kann man eine zufriedenstellende Übereinstimmung beobachten (Abb. 1).

Aus diesem Diagramm geht hervor, daß der Verlauf der beiden Isothermen fast identisch ist, nur daß jener, mit Hilfe der chemischen Analysen erhaltene, um einen beinahe konstanten Wert etwas nach oben verschoben ist. Wahrscheinlich hat dies seinen Grund in systematischen positiven Fehlern bei der Bestimmung des Ammonium-Ions (siehe experimenteller Teil).

Mit der physikalischen Methode haben wir die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Guanidiniumnitrates in Wasser bestimmt (Tabelle 1). Die wenigen, in der Fachliteratur veröffentlichten Daten reihen sich zufriedenstellend in die von uns bestimmte Kurve ein.

Tabelle 1

Die Löslichkeit des Guanidiniumnitrates im Wasser, bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur (°C)	6,5	11	14,5	25,5	31,5	33,0	40,0
Guanidiniumnitrat g/100 g H_2O	6,6	8,49	9,63	15,12	19,8	21,1	28,3
Temperatur (°C)	48,2	52,0	61,5	72,0	74,5	81,5	
Guanidiniumnitrat g/100 g H_2O	39,1	48,1	60,50	84,5	90,5	112,0	

Ebenfalls mit dieser Methode haben wir die Löslichkeit jeder Salzkomponente in ternären Systemen gemessen, die durch bestimmte Verhältnisse zwischen Wasser und der anderen Komponente charakterisiert wird. Auf Grund dieser Daten und mit einigen, durch die chemische Methode erhaltenen Angaben ergänzt, haben wir die Löslichkeitsisothermen des Systems Ammoniumnitrat — Guanidiniumnitrat — Wasser aufgestellt (Abb. 2). Die bedeutende Differenz, welche zwischen den Löslichkeiten der beiden Salze besteht, hat uns, wie ersichtlich, zu einer rechteckigen Darstellung gezwungen.

Aus Abbildung 2 geht hervor, daß die Löslichkeit des Guanidiniumnitrates anfänglich eine bedeutende Verminderung durch das Vorhandensein des Ammoniumnitrates erleidet, wonach das weitere Anwachsen der Konzentration des letzteren fast ohne Einfluß verbleibt, da die Löslichkeit des Guanidiniumnitrates nur eine schwache Wachstumstendenz zeigt, also praktisch konstant wird. Einen ähnlichen, aber natürlich weniger betonten Aspekt, kann man bei der Löslichkeitsänderung des Ammoniumnitrates beobachten.

Nach der klassischen Theorie verdankt man die Löslichkeitsverminderungen der Massenwirkung des gemeinsamen Ions. [5] Bei der Verursachung dieses Effekts schalten sich aber ohne Zweifel, auch die Zwischenwirkungen Fremdkomponente-Lösungsmittel ein.[6] Analog kann das darauffolgende Verhalten wahrscheinlich durch Zwischenwirkungen der Art gelöste Komponente—Fremdkomponente erklärt werden.

---

[5] W. NERNST, „Theoretische Chemie'', 11. Aufl., Verlag F. Enke, Stuttgart, 1926, S. 613

In Abbildung 3 haben wir $\log x = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$, das heißt die Logarithmen der Sättigungsmolenbrüche des Guanidiniumnitrates in Wasser, sowie in Wasser—Ammoniumnitratgemischen, als Funktion des Kehrwertes der absoluten Temperatur dargestellt.

Wie ersichtlich, reihen sich im Temperaturbereich 10...80° $\left(\frac{1}{T}10^3 = 3{,}53\ldots2{,}83\right)$, die Löslichkeitswerte des Guanidiniumnitrates in Wasser, sowie jene der ternären Systeme die durch bestimmte Verhältnisse NH_4NO_3/H_2O charakterisiert werden, in zufriedenstellender Weise in Gerade ein (die Gerade *a*, beziehungweise die Geraden *b*...*g*).

Ähnliche Ergebnisse wurden für den umgekehrten Fall der Löslichkeit des Ammoniumnitrates in Wasser, beziehungsweise in einer wäßrigen Lösung von Guanidiniumnitrat (Diagramme *i* und *j*) erhalten. In bezug auf Diagramm *i* muß hervorgehoben werden, daß dieses in Wirklichkeit vier sukzessive Teile umfaßt, die praktisch in den Intervallen 0...32°, 32...84,2°, 84,2...125,2° und 125,2...169,6° Gerade sind, mit anderen Worten, drei Brechungspunkte bei 32°, 84,2° und 125,2° besitzt. Diese entsprechen den polymorphen Umwandlungspunkten des Ammoniumnitrates.[7]

Gleichzeitig haben wir auf derselben Abbildung die Logarithmen der Sättigungsmolenbrüche des Guanidinium-, beziehungsweise Ammoniumnitrates in Lösungen, die auch an der anderen Salzkomponente gesättigt sind (die gemischten eutektischen Punkte mit Wasser) dargestellt und haben ebenfalls zwei Gerade erhalten (*h* und *k*).

Es ist zu beobachten, daß sich auf die zuletzt erwähnten Geraden auch die Werte $\log(x_N)_{\text{bin. Eut.}}$ und $\log(x_G)_{\text{bin. Eut}}$, die dem Schmelzpunkt von 127° des binären eutektischen Gemisches Ammoniumnitrat — Guanidiniumnitrat (74% NH_4NO_3; 26% $[(NH_2)_3C]^{\oplus}NO_3^{\ominus}$)[8] entsprechen, sowie auch jene, den Schmelzpunkten der reinen Komponenten ($\log x_G = 0$ bei 214° für Guanidiniumnitrat[9] und $\log x_N = 0$ bei 169,6° für Ammoniumnitrat[7]) entsprechenden Werte, einschreiben.

Da die Funktionen $\log x = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$ sich zufriedenstellend auf Gerade einreihen (Abb. 3), kann man in den untersuchten Temperaturintervallen die bekannte[10] Gleichung $\ln \frac{x_1}{x_2} = -\frac{L^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ benützen, wonach man die verschiedenen Werte für L° (letzte Lösungswärme) erhält, die in Tabelle 2 und 3 zusammengefaßt sind.

---

[6] T. Erdey-Grúz „A Fizikai Kemia Alapjai", Müszaki Könyvkiadó, Budapest, 1958, S. 318.

[7] R. G. Early und T. M. Lowry, *J. Chem. Soc.*, **1919**, 1387; *Chem. Zentr.*, **1920** I, 695.

[8] P. E. Clark, A. Clow, E. K. Easterbrook, H. M. Haendler und H. A. Iddles, *J. Phys. Chem.*, **53**, 1009 (1949).

[9] G. B. L. Smith, V. I. Sabetta und V. F. Steinbach, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1126 (1931); *Chem. Zentr.*, **1932** I, 1037.

Die dem Guanidiniumnitrat entsprechenden L°_G-Werte sind in Abhängigkeit vom in Molenbrüchen ausgedrückten Verhältnis NH_4NO_3/H_2O (x'_N) in Abbildung 4 dargestellt.

Man kann beobachten, daß der Wert der letzten Lösungswärme des Guanidiniumnitrates bis zum Molenbruch des Ammoniumnitrates in Wasser $x'_N \cong 0{,}1$ steigt, um dann gegen den Grenzwert zu streben, der aus der Tangente zur Geraden *h* (Abb. 4) berechnet wird und daher den an beiden Salzkomponenten gesättigten Systemen entspricht.

Tabelle 2

Die „letzten Lösungswärmen“ L°_G des Guanidiniumnitrates im Wasser und in wässerigen Ammoniumnitratlösungen

Die Geraden in Abb. 4	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*
Temperaturbereich (°C)	5...80	10...80	10...80	15...80	15...80	30...80	52...80	10...216
NH_4NO_3 Mol/1 000 g H_2O	0,00	1,30	4,95	12,5	18,8	31,6	42,5	Eutektikum
L°_G cal/Mol	7 140	7 930	8 480	8 330	8 150	7 940	7 810	7 270

Tabelle 3

Die „letzten Lösungswärmen“ L°_N des Ammoniumnitrates im Wasser und in wässerigen Guanidiniumnitratlösungen

Die Geraden in Abb. 4	*i*	*i*	*i*	*i*	*j*	*k*
Temperaturbereich (°C)	−18..32	32..84	84..125	125..169	20..80	10..169
$[(NH_2)_3C]NO_3$ Mol/1000g H_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,86	Eutektikum
L°_N cal/Mol	2650	2300	2140	1600	2280	2140

Die dem Maximalwert der letzten Wärme entsprechende Molarfraktion nähert sich jener des binären Eutektikums Ammoniumnitrat–Wasser $(x'_N)_e = 0{,}09$,[11] wo natürlich auch die Zwischenwirkung Wasser–Ammoniumnitrat ein Maximum erreicht.

Es scheint daher, daß die weiter oben angeführte Annahme betreffs der Löslichkeit des Guanidiniumnitrates im Beisein von Ammoniumnitrat bestätigt wird. Im ersten Intervall ($x'_N = 0\ldots0{,}09$) ist die Zwischenwirkung NH_4NO_3–H_2O vorherrschend, welche bei einem Molver-

---

[10] A. A. AKOPIAN: „Khimicheskaya Termodinamica“, Gosud. Izd. Vysshaya Shkola, Moskau, 1963, S. 395.

[11] C. D. NENIŢESCU und V. IOAN, „Manualul Inginerului Chimist“, 2. Bd., Ed. Tehnică, Bukarest, 1952, S. 1173.

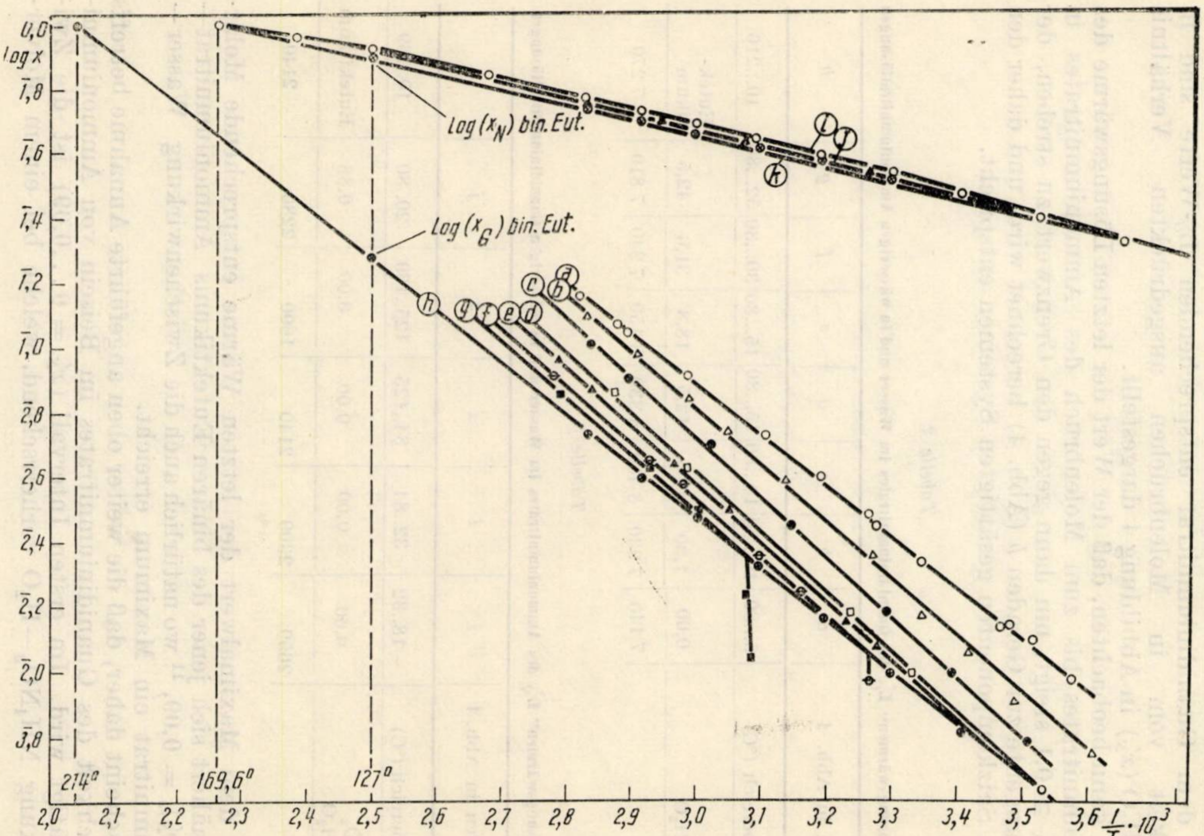


Abb. 3. — Die Logarithmen der Sättigungsmolenbrüche der zwei Salzkomponenten (x_G und x_N) als Funktion von $\frac{1}{T}$.

log x_G : *a*, in Wasser : *b*,*c*,. . . ., *g*, in NH_4NO_3/H_2O-Gemischen (siehe Tabelle 2) ; log x_N : *i*, in Wasser ; *j*, in einer 0,86 molale $[(NH_2)_3C]\overset{\oplus}{N}{}^{\ominus}_{3}$ wässerigen Lösung ; log $(x_G)_e$ und log $(x_N)_e$: *h* bzw. *k* für die an beiden Salzkomponenten gesättigten Lösungen.

hältnis 1 :10 ein Maximum erreicht, wonach schrittweise die Zwischenwirkungen $NH_4NO_3 - [(NH_2)_3C]\overset{\oplus}{N}O_3^{\ominus}$ zur Geltung kommen, die ebenfalls bei einer bestimmten Temperatur und einem entsprechenden „eutektischen" Verhältnis maximal werden.

Aus den weiter oben gebrachten Daten kann man das praktische Problem der Berechnung der Wassermenge und der Kristallisationstemperatur lösen, um eine optimale Abscheidung des Guanidiniumnitrates aus wässerigen Lösungen, in denen auch Ammoniumnitrat vorhanden ist, zu gewährleisten. Eine sehr einfache Rechnung ermöglicht uns, die minimale Wassermenge in Gramm (A) zu berechnen, in der wir das anfängliche Gemisch, mit einem Inhalt von N Gramm NH_4NO_3 auflösen und dann bis zu einer gegebenen Temperatur abkühlen können, so daß bloß das Guanidiniumnitrat auskristallisiert.

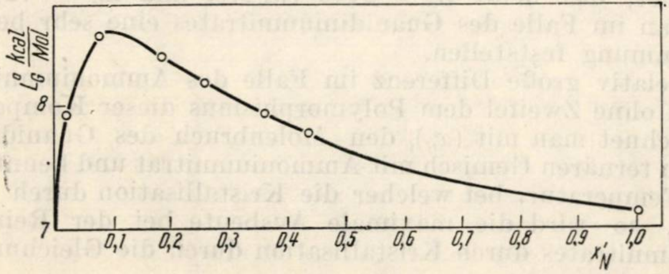


Abb. 4. – Die „letzte Lösungswärme" des Guanidiniumnitrates ($\overset{\circ}{L}_G$) als Funktion des Ammoniumnitratgehaltes

$$(x_N') = \frac{\text{Mol } NH_4NO_3}{\text{Mol } NH_4NO_3 + \text{Mol } H_2O}$$

$$A = \frac{18{,}02}{80{,}05}\, N \frac{1 - (x_N)_e - (x_G)_e}{(x_N)_e}$$

wo $(x_N)_e$ und $(x_G)_e$ die Molenbrüche der beiden Salze (Ammonium- und Guanidinium-) in an beiden Komponenten gesättigten Lösungen darstellen. Sie können für eine bestimmte Temperatur, in diesem Falle diejenige der Kühlung, berechnet werden, wenn man die Gleichungen (1) und (2) der Geraden k und h aus Abbildung 3 benützt:

$$(1) \qquad \log\,(x_N)_e = -\frac{468}{T} + 1{,}06$$

$$(2) \qquad \log\,(x_G)_e = -\frac{1590}{T} + 3{,}245$$

Da die Logarithmen der den Schmelzpunkten der reinen Komponenten sowie des binären eutektischen Gemisches entsprechenden Molenbrüche sich zufriedenstellend in diese Geraden einreihen, können mit Hilfe dieser Ergebnisse die oben angeführten Gleichungen berechnet werden.

In die bekannte [12] Gleichung betreffend die Molenbrüche eines binären eutektischen Gemisches die oben erwähnten Daten einsetzend

$$-\ln (x_1)_{\text{bin.Eut.}} = \frac{L_1^0}{R}\left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T_1^0}\right)$$

erhielten wir für $L_N^0 = 1720$ cal/Mol und für $L_G^0 = 7230$ cal/Mol. Vergleicht man diese Werte mit jenen, die man aus Gleichungen (1) und (2) berechnet, das heißt $L_N^0 = 2140$ cal/Mol und $L_G^0 = 7270$ cal/Mol, so kann man im Falle des Guanidiniumnitrates eine sehr befriedigende Übereinstimmung feststellen.

Die relativ große Differenz im Falle des Ammoniumnitrates verdankt man ohne Zweifel dem Polymorphismus dieser Komponente.

Bezeichnet man mit $(x_G)_i$ den Molenbruch des Guanidiniumnitrates in einem ternären Gemisch mit Ammoniumnitrat und kennt man $(x_G)_e$ bei jener Temperatur, bei welcher die Kristallisation durch Abkühlung stattfindet, so wird die maximale Ausbeute bei der Reinigung des Guanidiniumnitrates durch Kristallisation durch die Gleichung

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{(x_G)_e}{(x_G)_i} 100\%$$

gegeben.

EXPERIMENTELLES

Das Guanidiniumnitrat wurde in Form von Guanidiniumpikrat bestimmt.

Die Ausscheidung erfolgte mit Hilfe einer Ammonium- oder Kaliumpikratlösung [13] von bekannter Konzentration an Pikrationen, die ihrerseits gravimetrisch bestimmt wurde.[14] Wir stellten fest, daß ein Überschuß von 1,2...2,1 10^{-2} Mol/100 ml an Pikrationen am geeignetsten ist, da dann die Löslichkeit des Guanidiniumpikrates, das heißt die nötige Korrektion gleich 0,0114 g/100 ml ist.

Der Ammoniumgehalt wurde durch potentiometrische Titration mit n/2 NaOH des Säureäquivalenten bestimmt, der sich aus einem Mol des Ammoniumsalzes bildet, unter Hinzufügen eines Überschusses an Formaldehyd in einem pH-Intervalle von 6...8,4[15].

Wir bemerken, daß die relativ kleinen positiven Fehler bei der Ammoniumnitratbestimmung sich in relativ größere, ebenfalls positive Fehler der Löslichkeitswerte des Guanidiniumnitrates umwandeln (siehe Abb. 1), da der Wassergehalt aus der Differenz gegenüber dem Gesamtgewicht der der Analyse unterworfenen Probe bestimmt wird.

Die Anordnung zur physikalischen Bestimmung der Löslichkeit, die, wie oben erwähnt, in unserem Labor verwirklicht wurde, besteht im Prinzip aus einem Rahmen, in welchen die geschlossenen Röhrchen angebracht werden, die die drei Komponenten in bekannter Menge enthalten.

Durch Drehen des Rahmens im Thermostat wird eine ständige Mischung des Röhrcheninhalts und der Thermostatflüssigkeit gewährleistet. Die Temperatur des Wasserbades wächst gleichförmig um etwa 1 Grad/2 Min. und man bestimmt die Temperatur, bei welcher die feste Phase verschwindet. Die Messungen wurden bis zur Konstanz der Ergebnisse wiederholt (wenigstens zwei Wiederholungen).

---

[12] I. Prigogine und R. Defay, „Chemische Thermodynamik", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1962, S. 382.

[13] I. S. Sharpe, *Biochem. J.*, **19**, 168 (1925).

[14] F. Sequin, *J. Pharm. Chim.*, (8), **12**, 433 (1930).

[15] R. W. Williams, H. Stalcup und M. I. Fauth, *Analyt. Chem.*, **29**, 1356 (1957).

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

PRINTED IN ROMANIA

1968 JAN 13

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală, Partea I, Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei ; IIe vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei ; IIIe vol., 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

À PARAÎTRE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală, Partea I, Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), IVe vol.

I. P. „Informaţia" – c. 5907

43426

Lei 12

F1103

R

T

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

REFERALVA

Volume offert en hommage à
CORIOLAN DRĂGULESCU
Membre de l'Académie
pour son soixantième anniversaire

TOME 12
N° 12
Décembre 1967

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

Rev. Roumaine Chim. **12**, 1389–1550 (1967), Bucureşti

COMITÉ DE RÉDACTION

Rédacteur en chef :

C.D. NENIŢESCU, membre de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Rédacteurs en chef adjoints :

A.T. BALABAN et V.E. SAHINI, membres correspondants de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie.

Collège de rédaction :

C. DRĂGULESCU, RALUCA RIPAN, CR. SIMIONESCU, membres de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie ; EM. BRATU, membre correspondant de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, Pr G. OSTROGOVICH, MARG. AVRAM, F. BADEA, D. MARCHIDAN, D. NEGOIU et D. SĂNDULESCU.

Les manuscrits, les livres et les revues proposés en échange, ainsi que toute correspondance seront envoyés à la rédaction :

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE
23, str. Dumbrava Roşie, Bucarest 9, Roumanie

REVUE ROUMAINE DE CHIMIE

Tome 12, N° 12 Décembre 1967

Page

Le 60e anniversaire du professeur Coriolan Drăgulescu 1391–1394

I. G. MURGULESCU and N. I. IONESCU, The effect of oxygen chemisorption on the electric properties of unsintered thin silver films 1395–1404

V. E. SAHINI, V. CONSTANTIN et C. PODINĂ, L'étude des toluidines par spectrométrie de masse 1405–1410

O. RADOVICI and G. KOVÁCS, Some electrochemical aspects of stress corrosion of a few Al-Mg alloys 1411–1416

S. STERNBERG and M. TERZI, Potentiometric and thermodynamic study of molten mixtures (lead iodide with sodium and caesium iodide) 1417–1423

D. CISMARU and ANGELA GEANGU-MOISIN, The oxidation of tungsten at high temperatures. The system $W + CO_2$ 1425–1428

RODICA ISTRĂȚOIU, MALVINA FĂRCAȘIU and CL. NICOLAU, Electron paramagnetic resonance investigations of some irradiated unsaturated compounds 1429–1434

P. BALTĂ, E. BALTĂ, Resistivity changes of semiconducting glass based on vanadium pentoxide 1435–1442

R. RIPAN et A. FĂRCAȘ, La chimie du système cobalt-cyan-triéthylènetétramine 1443–1448

Ș. SOLACOLU, R. DINESCU, M. ZAHARESCU et M. MERCHEȘ, La synthèse de la zéolite de sodium de type A, en présence des composés organiques bipolaires – sels sodiques des aminoacides 1449–1457

P. SPACU and CONSTANȚA GHEORGHIU, Contributions to the coordinative chemistry of ruthenium. Coordination compounds of ruthenium with biguanide derivatives 1459–1468

CONST. GH. MACAROVICI et RODICA MICU-SEMENIUC, Étude sur les sulfamides, les benzamides et les benzyhydrazides. XXIII. Le spectre en infrarouge des *o*-, *m*-, *p*-aminobenzamides et de leurs combinaisons complexes avec le chlorure de cuivre(II) 1469–1473

C. LITEANU und I. AL. CRIȘAN, Über die Bewertung der chemischen Analyseverfahren 1475–1479

Rev. Roumaine Chim. 12, 1389–1550 (1967) Bucarest

CR. SIMIONESCU, D. FELDMAN et C. NOGHIN, Photopolymérisation de l'acrylonitrile en présence des colorants réactifs comme photosensibilisateurs 1481–1488

C. CHIRIAC, L. STOICESCU-CRIVETZ et I. ZUGRĂVESCU, Polypyrazoles-amides 1489–1493

C. N. RENȚEA, MARINA RENȚEA, ILEANA NECȘOIU and C. D. NENITZESCU, The Étard reaction. IV. Oxidation of ethylbenzene with chromyl chloride 1495–1501

ILEANA NECȘOIU, AURELIA GHENCIULESCU, MARINA RENȚEA, C. N. RENȚEA and C. D. NENITZESCU, The Étard reaction. V. Friedel-Crafts type by-products of the toluene and ethylbenzene reaction with chromyl chloride. 1503–1510

A. T. BALABAN and FRANK HARARY, Chemical graphs. IV. Dihedral groups and monocyclic aromatic compounds 1511–1515

V. TĂMAȘ und C. BODEA, Partialsynthesen von Dehydro-carotinoiden mittels $TiCl_4$. I. Einwirkung von $TiCl_4$ auf β-Carotin, Zeaxanthin und Physalien. . . 1517–1521

AL. MAVRODIN, CĂTĂLINA DEMETRESCU, C. CHIRIȚĂ and D. SELMICIU, Synthesis of new diarylsulfonyl-ureins with tranquilizing effect. II 1523–1527

M. IONESCU, Neue Angaben über Getreideverwertung 1529–1534

INDEX du tome 12 (1967) 1535–1550

LE 60e ANNIVERSAIRE DU PROFESSEUR CORIOLAN DRĂGULESCU

Le professeur Coriolan Drăgulescu est né le 4 avril 1907 à Vărădia-région de Banat.

Après avoir suivi les cours élémentaires dans son village natal il continue et achève ses études secondaires en 1925 au lycée « Diaconovici Loga » de Timişoara.

Il suit les cours à la Faculté des Sciences de Cluj, où il se fait remarquer par son travail assidu tant au laboratoire, que dans les bibliothèques, en y obtenant, en 1930, le diplôme de licencié ès sciences.

Il obtient le titre de Docteur à l'Université de Cluj, en 1936, avec la mention « magna cum laude ».

Coriolan Drăgulescu fait ses débuts dans la carrière universitaire comme assistant à la Faculté des Sciences de Cluj en 1931. En 1944 il est nommé chef de travaux à la chaire de Chimie inorganique et analytique de cette université et en 1945 professeur de chimie agricole à la Faculté d'Agronomie de Timişoara. En 1948, lors de la création de la Faculté de Chimie industrielle près l'Institut polytechnique de Timişoara, il est nommé professeur de chimie inorganique, fonction qu'il occupe encore actuellement, et où, en plus de son activité scientifique il déploie égale-

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1391 – 1394 (1967)

ment des qualités remarquables d'organisateur comme doyen à la dite Faculté.

Doyen jusqu'en 1956, il devient Recteur à l'Institut polytechnique et ensuite ministre adjoint de l'Enseignement. En 1957 il reprend sa place de doyen jusqu'en 1962 quand il est nommé directeur à la Base de recherches scientifiques de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, de Timişoara.

Dès 1962 il est désigné comme professeur à l'Institut polytechnique de Bucarest, où il continue à déployer une activité féconde jusqu'à présent.

Professeur aux Facultés de Chimie Industrielle de Bucarest et de Timişoara il se fait remarquer par une intense et infatigable activité, en formant les futurs ingénieurs, professeurs et hommes de science.

Le Professeur C. Drăgulescu a aussi effectué une série de recherches fécondes dans le domaine des complexes chélatiques par la synthèse de certains ligands à l'aide desquels on a pu préparer et étudier une série des complexes nouveaux, de grande importance pour l'analyse et la technologie des métaux rares et disperses. Ainsi, à l'aide de l'acide anthranildiacétique il a élaboré de nouvelles méthodes sensibles et spécifiques de dosage.

Dans le domaine de la chimie analytique les recherches du professeur Drăgulescu ont porté surtout sur l'utilisation des méthodes instrumentales d'analyse, telles que la photométrie, potentiométrie, conductométrie, etc., en élaborant un grand nombre de procédés de dosage pour divers éléments.

Sous sa direction scientifique, un nombre considérable de chimistes et d'ingénieurs chimistes ont acquis une technique expérimentale et une base de connaissances théoriques, qui leur ont permis d'accéder au titre de Docter ès Sciences. Bon nombre d'entre eux occupent aujourd'hui de hautes positions dans l'enseignement, les instituts de recherche et l'industrie.

Pour ses recherches fondamentales dans le domaine de la chimie inorganique et analytique, le professeur Coriolan Drăgulescu a été élu membre correspondant en 1955, et en 1962, membre de l'Académie.

Il a déployé une activité remarquable comme directeur à la Base de recherches scientifiques de Timişoara de l'Académie de la République Socialiste de Roumanie, où il réussit à améliorer les conditions de recherche et organise dans les meilleures conditions la Conférence républicaine de chimie à Timişoara en 1966.

Du temps de ses études universitaires il a déployé continuellement une intense activité dans le domaine politique et social, en militant pour la démocratie et le socialisme. Il a occupé de nombreuses fonctions, les dernières 25 années, comme membre du Parti Communiste Roumain, en faisant preuve de ses qualités, ainsi que de la générosité de ses sentiments.

Pour ses mérites sociaux en tant qu'organisateur et pédagogue, le professeur C. Drăgulescu a reçu de nombreuses récompenses et distinctions, parmi lesquelles l'Ordre du Travail, la Médaille du Travail et le Mérite Scientifique.

En plus de ces qualités didactiques, le professeur Coriolan Drăgulescu se fait remarquer aussi par ses recherches scientifiques. Formé à l'école du grand chimiste roumain Gheorghe Spacu de Cluj, il collabore avec son maître en publiant un nombre important de travaux dans le domaine de l'application de la potentiométrie à l'étude et à l'analyse des combinaisons inorganiques. Il aborde aussi quelques problèmes dans le domaine de la chimie organique, en collaboration avec le professeur Dan Rădulescu. Il publie également les résultats des recherches dans le domaine de la chimie analytique, en collaboration avec les professeurs Raluca Ripan et I. G. Murgulescu. Dès la création de la Faculté de Chimie Industrielle de Timişoara, en 1948, il organise un groupe de recherches dans le domaine de la chimie inorganique et analytique.

Les résultats des recherches scientifiques du professeur Coriolan Drăgulescu ont fourni un apport considérable à la solution d'une série de problèmes scientifiques actuels.

Dans le domaine de la chimie des composés du bismuth il a étudié par des méthodes électrométriques et radiométriques les réactions des sels de bismuth avec une série d'anions du phosphore, en expliquant les mécanismes de réaction et en synthétisant des composés nouveaux. Il a également élaboré des méthodes nouvelles du dosage du bismuth.

Les recherches sur les combinaisons mixtes d'argent et de thallium ont conduit à la synthèse des composés nouveaux et à l'étude de certaines propriétés comme la structure moléculaire, la solubilité, la stabilité thermique, etc.

Dans le domaine de la chimie de l'uranium, les recherches sur la précipitation des polyuranates d'ammonium ont contribué a élucider le mécanisme de la condensation et de la précipitation des ions d'uranyle, ainsi que les modifications de la composition des polyuranates pendant la précipitation. Il a également synthétisé et étudié quelques nouvelles combinaisons complexes de l'uranium avec des anions du phosphore.

Dans le cadre des recherches sur les métaux rares, les travaux effectués sur le niobium, le tantale et le béryllium constituent une précieuse contribution à l'étude des combinaisons, ayant une réelle importance pour la séparation de ceux-ci dans des minerais indigènes.

Grâce à ses aptitudes didactiques et scientifiques remarquables, ainsi qu'aux nombreux travaux et recherches, fruit de son infatigable activité, le professeur Coriolan Drăgulescu a acquis une haute appréciation et la profonde estime des chimistes de notre pays, ainsi que l'affection et le respect de ses collaborateurs et collègues.

À l'occasion de son soixantième anniversaire, le Comité de rédaction de la *Revue Roumaine de Chimie* joint ses vœux à ceux de ses collègues, collaborateurs et élèves pour une longue vie en pleine santé et la continuation de son importante activité scientifique.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1395–1404 (1967)

THE EFFECT OF OXYGEN CHEMISORPTION ON THE ELECTRIC PROPERTIES OF UNSINTERED THIN SILVER FILMS

I. G. MURGULESCU and N. I. IONESCU
Institute of Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, str. Dumbrava Roşie, 23

Received June 24, 1967

Oxygen adsorption on unsintered, thin silver films leads to variations of the electric resistance of the metal. The measurement of the temperature coefficient of the electric resistance shows that α becomes negative due to adsorption and with the increase in the temperature passes zero and becomes positive. This indicates that even the adsorption phenomenon of oxygen may contribute, under certain circumstances, to a powerful perturbation of the silver's lattice.

In some previous papers,[1,2] we showed that oxygen chemisorption on thin silver films leads to an increase in the electric resistance and to a decrease of its temperature coefficient.

Since in the above mentioned papers the silver films were stabilized by thermal treatment, in the present paper, we aim at studying the influence of oxygen chemisorption on the electric properties of unsintered, thin silver films.

EXPERIMENTAL

Use has been made of the installation and the working method described in the above papers.[1,2] The silver evaporation took place at $5 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-8}$mm Hg pressure. Five minutes after the evaporation the first oxygen amount has been introduced. Films thickness : about 90 Å. Spectroscopically pure silver, supplied by Johnson & Matthey (England) has been used.

The determination of the α coefficient for various values of the electric resistance has been performed as follows : the film has been heated up to a certain temperature and the corresponding resistance has been measured. The temperature decreased afterward to 77°K, when the resistance has been again measured. Thus the resistance variation corresponding to the temperature range has been obtained.

Every minute the resistance variation was read.

---

[1] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1035 (1966).
[2] I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1267 (1966).

RESULTS AND DISCUSSIONS

Five minutes after the depositing has come to an end, the resistance of the pure film decreases, in accordance with Suhrmann's and Schnackenberg's hyperbolic law[3]:

$$\frac{1}{R_t - R_\infty} = At + B \tag{1}$$

where R_t — the resistance at the t moment, R_∞ — the resistance at equilibrium and A, B are constants. This process is shown in figure 1.

The introduction of oxygen over the unsintered silver films, at 77°K, brings about the increases in the electrical resistance, which we see in figure 2. As shown in the figure, the resistance variations at the beginning of the experiment, have two curve components : the former a sudden one and the latter more slowly time depending. As the film gets saturated, the resistance variations become smaller and smaller and an equilibrium state follows very quickly.

If the first gas amount is small, the sudden resistance increase is reduced. It then follows a resistance decrease function of time. This last phenomenon is similar to the initial evolution process of the pure film, with the only difference that it occurs slower (fig. 3). Only after the second oxygen introduction, the film's resistance grows, following the same development as in figure 2.

When initially a medium gas amount is introduced, then both antagonistic processes — the resistance decrease due to the film's evolution and the resistance increase due to oxygen adsorption — compensate. The conductivity variations rapidly reach the equilibrium. Subsequent gas additions lead to variations like those in figure 2. An analogous behaviour, to that previously described, has been noticed in the copper-oxygen system.[4] For this case the experiment was restricted to one gas introduction only.

The film is rapidly saturated and at higher pressures the time dependent component of the resistance vanishes. An adsorption only at the film's surface is very likely to occur in this case on the whole extent, without the existence of any superficial diffusion or process by the agency of the gaseous phase for the uniformizing of the covering degree.

Sudden resistance variations, rapidly followed by equilibrium states have been noticed during oxygen adsorption at 77° K on thin, thermally sintered, silver films.[1] In this case the above resistance variation took place even after the first gas quantity was introduced irrespective of amount, unlike the unsintered films, where the sudden resistance variations, followed by equilibrium, appear toward the experiment's end, at high oxygen pressures.

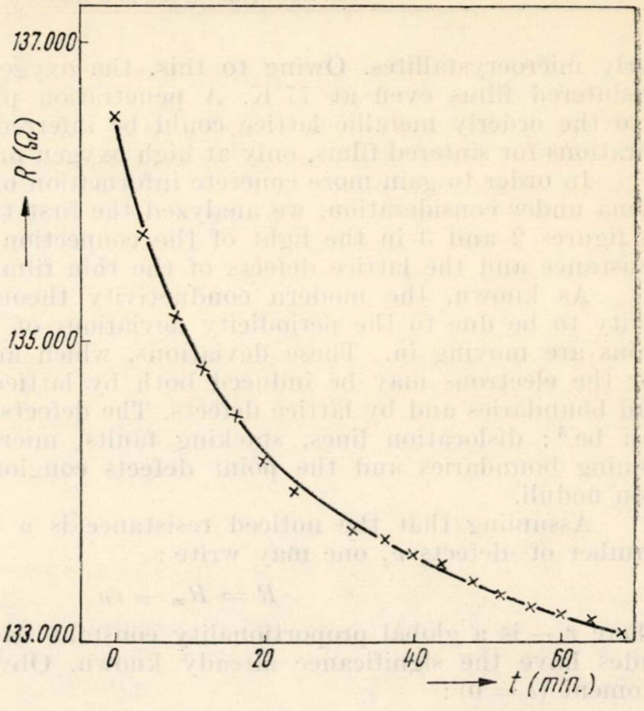
The different behaviour of the two films' types by oxygen adsorption is due to their structure. While the thermally treated films are homogeneous and continuous, the unsintered films are characterized by disor-

---

[3] R. SUHRMANN and H. SCHNACKENBERG, *Z. Physik.*, **119**, 287 (1942).

[4] C. C. EVANS and J. W. MITCHELL. "Structure and Properties of Thin Films", ed. C. A. NEUGEBAUER, J. B. NEWKIRK and D. A. VERMILYEA, John Wiley and Sons, Inc., New York and London, 1959, p. 263.

Fig. 1_5 — Variation of the electric resistance *versus* time for an unsintered thin silver film.



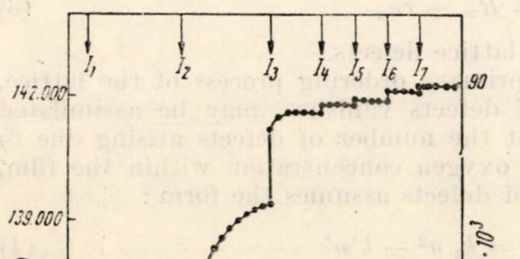


Fig. 2. — Variation of the electric resistance *versus* time of an unsintered thin silver film after oxygen adsorption at 77°K. I_{1-7} = gas admissions.

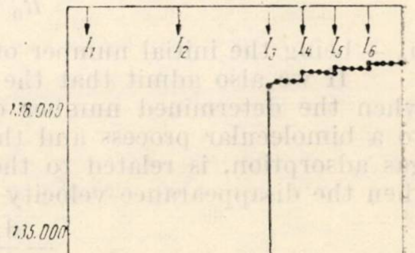


Fig. 3. — Similar with fig. 2; I_{1-6} = gas admissions

derly microcrystallites. Owing to this, the oxygen may penetrate the unsintered films even at 77°K. A penetration phenomenon of oxygen into the orderly metallic lattice could be inferred from kinetical considerations for sintered films, only at high oxygen pressure and at 273°K. [1]

In order to gain more concrete information on the nature of phenomena under consideration, we analyzed the first two parts of the curves in figures 2 and 3 in the light of the connection between the electric resistance and the lattice defects of the thin films.

As known, the modern conductivity theory considers the resistivity to be due to the periodicity deviations of the potential the electrons are moving in. These deviations, which act as diffusion centres for the electrons may be induced both by lattice vibration, impurities and boundaries and by lattice defects. The defects of thin, metallic films can be [5]: dislocation lines, stacking faults, microtwins, multiple positioning boundaries and the point defects conglomeration, e.g. dislocation noduli.

Assuming that the noticed resistance is a linear function of the number of defects n, one may write:

$$R = R_\infty + rn \tag{2}$$

where r — is a global proportionality constant and all the other magnitudes have the significance already known. Obviously, for the initial moment $(t = 0)$:

$$R_0 = R_\infty + rn_0 \tag{3}$$

n_0 — being the initial number of lattice defects.

If we also admit that the primary ordering process of the lattice, when the determined number of defects vanishes, may be assimilated to a bimolecular process and that the number of defects arising due to gas adsorption, is related to the oxygen concentration within the film, then the disappearance velocity of defects assumes the form:

$$-\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = k_1 n^2 - k'n' \tag{4}$$

where k_1 and k' are the velocity constants of the processes investigated, and n' — the number of defects due to the adsorbed oxygen. If we assume the oxygen concentration within the film, as constant for a given pressure, then $k'n' = b =$ constant.

Under these circumstances eq. (4) becomes:

$$-\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = k_1 (n^2 - a^2) \tag{5}$$

where $\frac{b}{k_1} = a^2$.

By integrating eq. (5) and taking into account the initial conditions, one gets

$$\frac{1}{2a}\ln\frac{n+a}{n-a} = k_1 t + \frac{1}{2a}\ln\frac{n_0+a}{n_0-a} \tag{6}$$

---

[5] D. W. Pashley, *Adv. Phys.* (*Phil. Mag. Suppl.*), **14**, 327 (1965).

when $a \ll n$ and n_0, we may write :

$$\frac{n+a}{n-a} \simeq 1 + \frac{2a}{n} \text{ and } \frac{n_0+a}{n_0-a} \simeq 1 + \frac{2a}{n_0} \tag{7}$$

By replacing these results in (6) one obtains :

$$\frac{1}{2a} \ln \left(1 + \frac{2a}{n}\right) = k_1 t + \frac{1}{2a} \ln \left(1 + \frac{2a}{n_0}\right) \tag{8}$$

Since ln $(1 + x) \simeq x$ when $x \to 0$, the preceding equation becomes, after the corresponding simplifications :

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = k_1 t \tag{9}$$

which is the kinetic equation of a process of the second order.

By means of expressions (2) and (3), relation (9) may assume the form :

$$\frac{1}{R - R_\infty} = At + B \tag{10}$$

where $A = \frac{k_1}{r}$ and $B = \frac{1}{R_0 - R_\infty}$. The results may be also written as :

$$\frac{1}{\Delta R_\infty - \Delta R} = At + \frac{1}{\Delta R_\infty} \tag{11}$$

Relation (11) has already been deduced by Suhrmann and Wedler [6] starting from quite different premises. They applied this formula to the study of the variation in the electric conductivity of metallic, thin films in the process of gas chemisorption.

In accordance with expression (11) the graph of the magnitude $\frac{1}{\Delta R_\infty - \Delta R}$ function of time will be a straight line.

In order to check this, ΔR_∞ had to be determined. This value has been found by extrapolation, using a method described by Suhrmann, Schwandt and Wedler.[7]

To this end, let it be the following equation with finite differences :

$$\frac{\Delta\,(\Delta R)}{\Delta t} = A'\,(\Delta R_\infty - \Delta R)^2 \tag{12}$$

If we draw the graph of the magnitudes $\sqrt{\frac{\Delta\,(\Delta R)}{\Delta t}}$ as against ΔR a straight line will be obtained, which being extrapolated, yields, at the intersection with the abscissa axis, even ΔR_∞, as it can be already noticed in figure 4, where this value has been determined for the first resistance variation in figure 2. In a similar way there have been also determined the other values of the ΔR_∞ variation in figures 2 and 3 which could not be experimentally measured.

---

[6] R. SUHRMANN and G. WEDLER, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **10**, 84 (1957).

[7] R. SUHRMANN, G. SCHWANDT and G. WEDLER, *Z. phys. Chem.* (*Frankfurt*), **35**, 47 (1962).

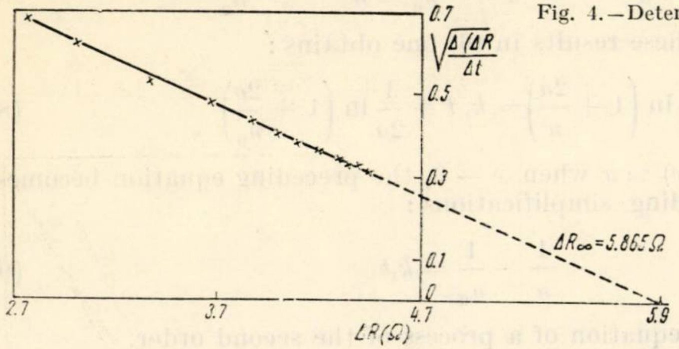


Fig. 4. — Determination by extrapolation of $\Delta R\infty$.

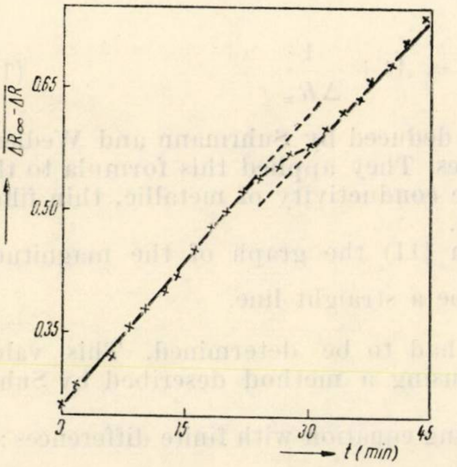


Fig. 5. — Checking of the second order reaction for the first variation of the electric resistance from fig. 2.

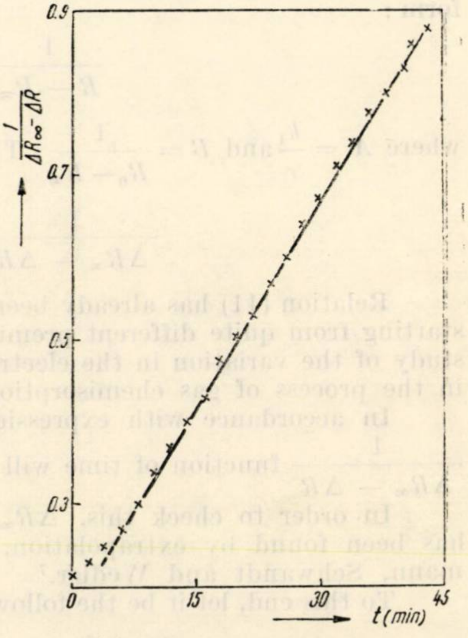


Fig. 6. — Checking of the second order reaction for the second variation of the electric resistance from fig. 2.

Figures 5, 6, 7 and 8 show that, roughly and within the accuracy of experimental determinations the phenomenon under consideration develops according to a kinetic law of the second order both for the increase and for the decrease in the resistance. One notices that the graphs in figures 5, 7 and 8 indicate the existence of two straight lines with different slopes. This may be very likely accounted for by the heterogeneity of the film's defects, which show only at low gas pressures.

The oxygen does not stay at the film's surface but penetrates also within it. The penetration phenomenon of oxygen into the unsintered silver film, even at low temperatures, is supported by the experiments performed in view of determining the temperature coefficient of the electric resistance α.

If, at the end of the adsorption process the film is heated in order to draw the curve $R = R(T)$ by concomitantly performing the measurement of the α coefficient, then the curve represented in figure 9 is obtained. Subsequently to adsorption, in all the experiments we performed, α becomes negative, and with the increase in the temperature passes zero and becomes positive.

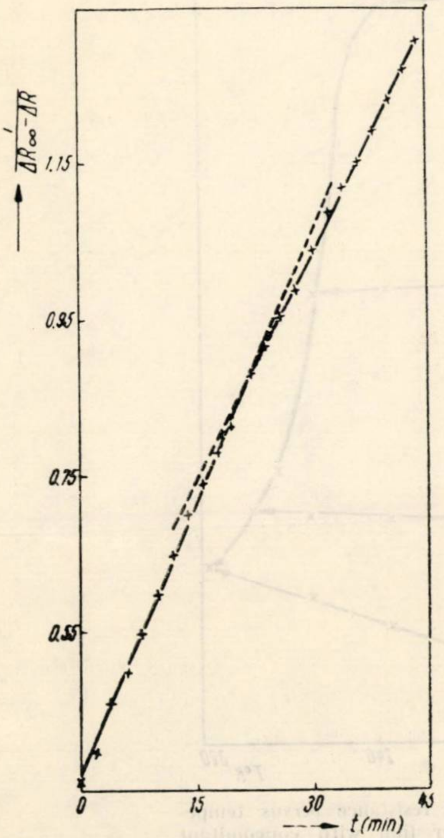


Fig. 7. — Checking of the second order reaction for the first variation of the electric resistance from fig. 3.

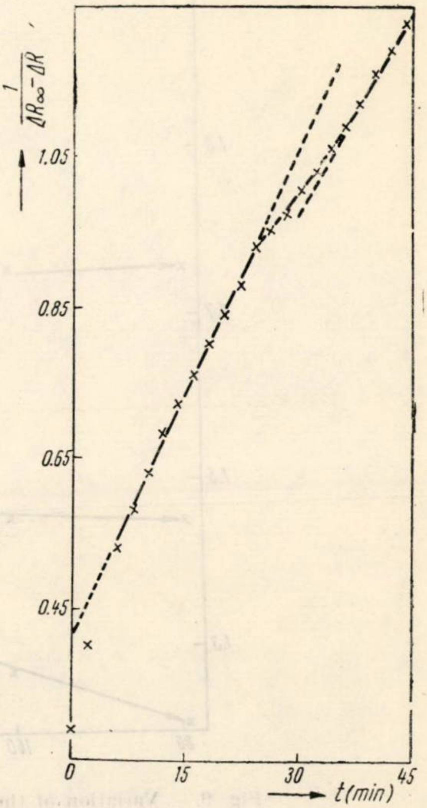


Fig. 8. — Cheking of the second order reaction for the second variation of the electric resistance from fig. 3.

The form of the curve $R = R(T)$ undergoes modifications in comparison with that of the pure film, which can be seen in a previous paper. [1] The existence of the adsorbed oxygen causes that the decrease in the resistance, initially proceeds very slowly; thus the oxygen plays the part of a film stabilizer. Within this temperature range $\alpha < 0$.

By subsequently heating the film, the resistance starts lowering very quickly, α becomes positive and the film assumes then a normal behaviour.

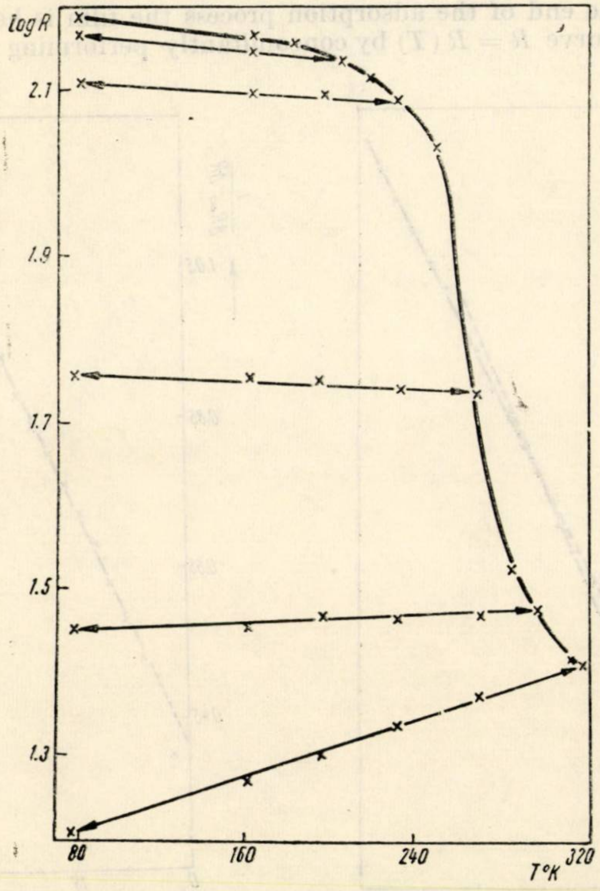


Fig. 9. — Variation of the electric resistance *versus* temperature of an unsintered thin silver film with concomitant determination of the temperature coefficient of the electric resistance.

It is worth noticing that the negative slopes of the straight lines which determine the α coefficient approaches zero as the temperature increases. After α passes zero and becomes positive, the slopes increase with the temperature.

For the pure films, primary $\alpha = 0$ and it becomes positive, with the temperature increase, but never negative, this fact being stated by other research workers as well. [8]

---

[8] R. Grigorovici, N. Croitoru and A. Devenyi, *Studii și Cercetări Fiz. Acad. R.P.R.*, **11**, 897 (1960).

The negativing phenomenon of the temperature coefficient of the electric resistance of the thin film is known for the case the evaporation occurs under bad vacuum circumstances or in the case of the cathodic pulverization of the metal; in both cases gas inclusion within the metallic film takes place.[9]

The above experiments show that also the phenomenon of oxygen adsorption may lead to such a "semiconducting" behaviour of the metallic silver film.

If we take into account that due to depositing conditions the film has a disorderly noncompact stucture and that the oxygen penetrates relatively easy into silver, than this behaviour may be accounted for by a mighty metal alteration.

With the increase in the temperature given the slight affinity of the silver for oxygen, the crystallites which start ordering in a compact lattice, eliminate the oxygen from the film ($\alpha \to 0$). As the temperature increases, the film assumes its usual properties and α becomes positive.

The oxygen remains adsorbed, since the admission of new oxygen amounts, after reaching the minimum resistance, leaves unchanged the resistance of the silver film thus showing that the surface is saturated.

If at the end of adsorption the installation is brought to a continuous pumping regime and, under these conditions, an $R = R(T)$ curve is performed, with determinations of the temperature coefficient a similar result is obtained, this indicating that the oxygen from the gaseous phase, which had not been adsorbed, does not participate in any way in this phenomenon.

The hypotheses trying to explain the increase in the electric resistance of the thin unsintered silver film in the process of oxygen chemisorption have to start from the conducting mechanism within such films. But this is intimately related to the film's structure.

For the present case the structure of discontinuous silver islands is less likely since for the pure film $\alpha = 0$ and then $\alpha > 0$, unlike the films with discontinuous structure where $\alpha < 0$.[10-13] It is therefore possible that the film be made up of crystallites bound by bridges, the passage of electrons from one block to the other occurring both by bridges and by tunnel effect.[14] It is highly probable that oxygen adsorption influences the parameters of the tunnel effect i.e. the work function of crystallites and the distance between them. Obviously the thickness of the connection bridges could also be affected by adsorption. The increase of the work function, the increase in the crystallites distance and the decrease in the thickness of the connection bridges may contribute to the explanation of the increase in the electric resistance noticed due to the oxygen adsorption.

[9] H. Mayer, "Physik dünner Schichten", vol. 2, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1955, p. 302.

[10] A. Calcatelli and G. Cerutti, *Vacuum*, **16**, 373 (1966).

[11] C. A. Neugebauer and R. H. Wilson, "Grundprobleme der Physik dünner Schichten", ed. R. Niedermayer and H. Mayer, Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen, 1966, p. 579.

[12] C. A. Neugebauer and M. B. Webb, *J. Appl. Phys.*, **33**, 74 (1962).

[13] F. P. Fehlner, "Trans. Third Intern. Vacuum Congress", vol. 2, Pergamon Press, 1966, p. 691.

[14] G. Erlich, *J. Chem. Phys.*, **35**, 2165 (1961).

Besides, the increase in the resistance could be accounted for also, probably, by an increase in the scattering number of the electrons on the boundaries between crystallites on which the oxygen adsorbed.

The present state of our knowledge about these phenomena allows but difficultly to state which of the hypotheses put forward are closer to reality.

Owing to our experiments we may conclude that the oxygen adsorption on thin, unsintered silver films leads to variations of the metal's electric resistance. The measurement of the temperature coefficient of the electric resistance shows that also the adsorption phenomena may contribute under certain circumstances, to a mighty perturbation of the metallic lattice.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1405–1410 (1967)

L'ÉTUDE DES TOLUIDINES PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE

V. E. SAHINI, V. CONSTANTIN et C. PODINĂ

Laboratoire de Chimie Physique de l'Université de Bucarest, Bd. Republicii, 13

Reçu le 10 août 1967

On a étudié l'influence de la position réciproque des substituants sur l'abondance relative des ions dans les spectres de masse des trois isomères de la toluidine et on a proposé les mécanismes des principaux processus de fragmentation de ces isomères en spectrométrie de masse.

La complexité du spectre de masse d'un composé dépend de l'énergie des électrons incidents, ainsi que des processus ayant lieu pendant la dissociation de l'ion moléculaire respectif. Outre l'énergie d'activation, la grandeur des pics dans le spectre dépend aussi de l'entropie d'activation des processus de fragmentation, ainsi que de la distribution de divers groupements d'atomes dans la molécule. Les fragments se forment non seulement par la simple rupture des liaisons chimiques dans l'ion moléculaire, mais aussi à la suite de quelques processus de réarrangement des atomes au moment de la dissociation de l'ion-parent ; ce processus nécessite une énergie d'activation très diminuée par rapport à celle des mêmes processus dans la molécule neutre, donc il résulte un degré élevé de mobilité des atomes et des liaisons dans l'ion moléculaire. La vitesse de la réaction de réarrangement dépend de l'énergie et de l'entropie de l'état activé intermédiaire. Pour les hydrocarbures la différence entre les énergies d'activation des divers processus de réarrangement est très petite ; il en résulte la formation, dans les réarrangements «hasardeux» d'un grand nombre de fragments. Dans les molécules avec un ou plusieurs groupements fonctionnels, le processus de fragmentation de l'ion moléculaire est généralement dominé par ces groupements, les réarrangements de ce type étant considérés « spécifiques » [1].

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre de masse de type M.I. —1305- en utilisant un courant d'ionisation de 1,5 mA, à une tension de 52 V et un potentiel d'accélération de 4 kV. Les toluidines *p.a.* utilisées ont été purifiées par distillation sous vide.

---

[1] F. W. Mc LAFFERTY, *Analyt. Chem.*, **31**, 82 (1959).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Sur la figure 1 on a donné les spectres de masses des trois isomères de la toluidine. La hauteur de chaque ligne de ces spectres représente le pourcentage de l'intensité de l'ion respectif, par rapport à la somme des intensités de tous les ions obtenus dans le spectre du composé. Seuls les pics, dont l'intensité dépasse 1% de l'abondance ionique totale (pour, au moins, l'un des isomères), ont été représentés.

L'analyse des données expérimentales montre que les molécules de cette substance sont très stables au bombardement électronique. Les pics, les plus prononcés du spectre, sont ceux qui correspondent aux ions de masse 107 (l'ion moléculaire) et 106, qui représentent ensemble plus de 50% de l'abondance ionique totale. Suivent les pics de masse 79 et 77 qui ont des valeurs comprises entre 4 et 5%. Restent les pics qui ont des valeurs moindres et qui ne dépassent pas 3% de l'abondance ionique totale.

On observe des ions doublement chargés, à intensités rapprochées dans les spectres de tous les isomères, aux valeurs suivantes : 53,5 ; 46,5 ; 45,5 ; 40,5 et 38,5.

Dans le spectre de l'ortho-toluidine on observe également l'ion doublement chargé de masse 39,5. On observe de même dans tous les spectres un pic qui couvre les masses 60, 59, 58 ayant une pointe voisine de la masse 59, mais à cause de la résolution insuffisante de l'appareil la masse correspondante à la pointe de ce pic n'a pu être déterminée avec exactitude.

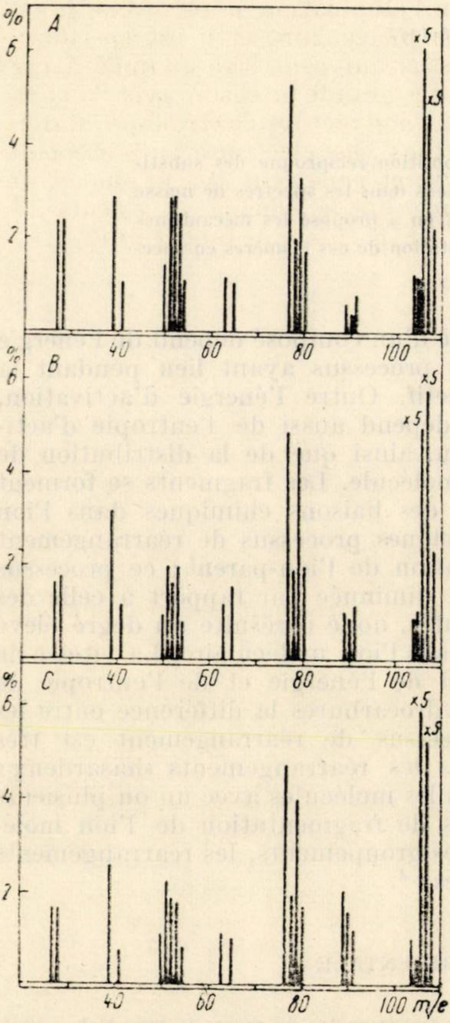


Fig. 1. — Spectres de masse de la toluidine : A, isomère *para* ; B, isomère *méta* ; C, isomère *ortho* ;
Les pics appartenant aux ions de masse 107 et 106 sont représentés 5 fois plus petits.

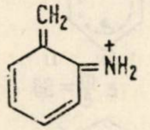
DISCUSSIONS DES RÉSULTATS

On peut considérer que l'ion moléculaire M^+ se forme par l'éloignement d'un électron non liant de l'atome d'azote, la charge positive restant localisée sur ce hétéroatome[2-8] La facilité avec laquelle cet électron se détache peut être caractérisée par la grandeur de la densité π-électronique de l'atome d'azote, dont le calcul par la méthode des orbitales moléculaire LCAO semi-empirique avec l'inclusion du recouvrement [9] conduit aux valeurs :

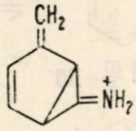
$$Q_{meta} : Q_{ortho} : Q_{para} = 1{,}588 ;\; 1{,}587 ;\; 1{,}584.$$

Ce resultat correspond aux données expérimentales de l'abondance relative de l'ion moléculaire : 29 %, 26,2 % et 22,3 % pour les isomères *méta*, *ortho* et respectivement *para*.

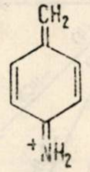
L'ion de masse 106 se forme par l'élimination d'un atome d'hydrogène du groupement méthyl de l'ion moléculaire et il est spécifique aux alkylanilines, résultant d'un processus qui peut être assimilé à une rupture de chaîne dans la position β [8]. La grande intensité avec laquelle cet ion paraît dans les spectres est due à sa structure électronique stable, comme conséquance du couplage de tous ses électrons [10]. L'intensité plus grande pour les pics des isomères *ortho* et *para* peut être expliquée en tenant compte de l'effet de hyperconjugaison, le schéma de valence II, ayant une liaison longue dans le cycle, est de moindre probabilité.



I



II



III

Dans les spectres des toluidines, outre les ions M^+ et $(M-1)^+$, déjà discutés, il y a peu d'ions qui dépassent 1% de l'abondance ionique totale. Parmi ceux-ci, les plus intenses dans le spectre sont les groupements d'ions de masse aux environs des 91—89, 79—77, 65—63, 53—51, ainsi que les ions de masse 39 et 27.

Le groupement d'ions de masse 91,90 et 89 sont moins intenses par rapport aux ions des groupements suivants.

Il est intéressant de remarquer que pour ces trois ions, l'abondance diminue dans l'ordre *ortho-méta - para*, ce qui peut être expliqué en admettant qu'ils se forment par l'élimination de certains radicaux ou molécules neutres, avec la participation des deux groupements fonction-

---

[2] R. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, 2615 (1953).

[3] G. R. Lester, « Uspekhi mass-spektrometrii », Izd. In. Lit., Moscou, 1963.

[4] J. E. Lenard-Jones et G. G. Hall, *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 581 (1952).

[5] J. Collin, *Bull Soc. roy. Sci. Liège*, **24**, 96 (1955).

[6] J. Momigny, *Bull. Soc. roy. Sci. Liège*, **24**, 111 (1955).

[7] I. Konomata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1596 (1961).

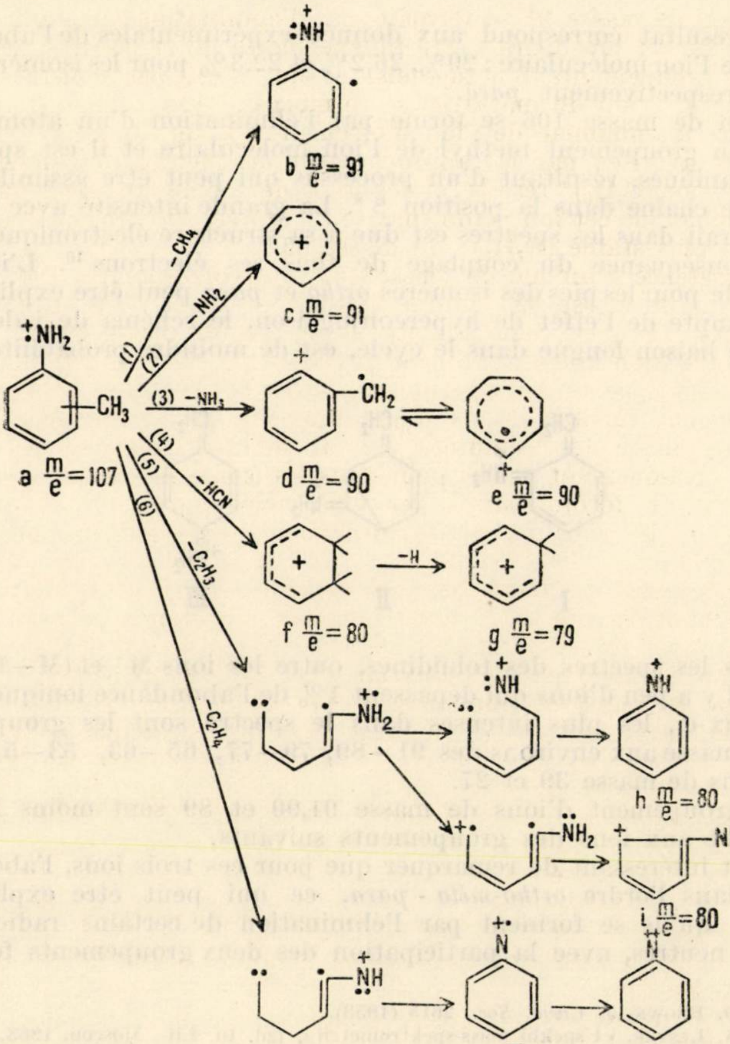
[8] H. Budzikiewicz, C. Djerassi et D. H. Williams, « Interpretatsia mass-spektrov organicheskikh soedinenii », Izd. Mir, Moscou, 1966.

[9] J. G. Burr, *J. Chem. Phys.*, **26**, 431 (1957).

[10] J. H. Benon, « Mass-spectrometria i eio primenenie v organicheskoi Khimii», Izd. Mir, Moscou, 1964.

nels. De cette manière l'ion de masse 91 peut se former par l'élimination d'une molécule de méthane (1, fig. 2).

L'ion $(C_6H_5N)^+$ résulté de ce processus est instable à cause de l'électron impair qu'il contient. Il peut acquérir une structure stable par l'élimination de cet électron, en se transformant en un ion doublement chargé.



:NH
b m/e = 91
c m/e = 91
:NH₂
CH₃
a m/e = 107
(1) -CH₄
(2) -NH₂
(3) -NH₃
CH₂
d m/e = 90
e m/e = 90
(4) -HCN
(5) -C₂H₃
(6) -C₂H₄
f m/e = 80
-H
g m/e = 79
:NH
NH₂
NH
h m/e = 80
NH₂
NH₂
i m/e = 80
NH
N
N
j m/e = 79
k m/e = 39,5

Fig. 2. — Mécanisme de décomposition de l'ion moléculaire de toluidine.

La réaction 2 (fig. 2) aboutit aussi à un ion de masse 91 favorisé par la stabilité de l'ion de tropilium résulté (l'ion c). L'élimination du radical NH_2 par une telle réaction n'est pas constatée aux amines aromatiques,[11, 12] ce qui nous fait supposer que cette voie nécessite une grande entropie d'activation.

La présence d'un pic de masse 45,5 qui correspond à l'ion doublement chargé de masse 91, dans les spectres de masse de ces trois isomères, indique l'existence d'un atome d'azote dans cet ion et donc sa formation par l'élimination d'une molécule de méthane de l'ion moléculaire. D'autre part si l'ion de masse 91 se formait par l'élimination du radical NH_2, l'intensité de cet ion devrait être indépendante de la position réciproque des deux groupements fonctionnels, ce qui n'est pas constaté expérimentalement. L'ion de masse 90 se forme par l'élimination d'une molécule neutre d'ammoniac de l'ion moléculaire (3, fig. 2), réaction qui est également favorisée par le rapprochement des deux groupements fonctionnels. L'ion $(C_7H_6)^+$ résulté ci-dessus a de même un électron impair. Il est possible que cet ion perde ensuite un atome d'hydrogène, en formant ainsi l'ion plus stable $(C_7H_5)^+$ de masse 89.

L'existence d'un pic de masse 44,5 qui correspond à l'ion doublement chargé de masse 89, indique aussi la présence d'un atome d'azote dans cet ion. On peut donc admettre que l'ion de masse 89 se forme par la perte d'une molécule d'hydrogène de l'ion $(C_6H_5N)^+$ (l'ion *b*) de masse 91.

Les pics appartenant aux ions de masse 80, 79, 78 et 77, constituent le groupement suivant d'ions d'une intensité plus prononcée dans les spectres de masse des toluidines. Les abondances relatives de ces deux ions sont pratiquement égales pour tous les isomères, ce qui signifie que le processus de décomposition des ions moléculaires qui aboutissent à la formation des ions respectifs impliquent seulement un groupement fonctionnel.

Les spectres de masse de nombreuses substances aromatiques qui contiennent de l'azote se caractérisent par l'existence de certains fragments de masse $(M-27)^+$ et $(M-28)^+$ par l'élimination d'une molécule HCN, respectivement par l'élimination d'un radical H_2CN[10, 11, 13] (4, fig. 2).

L'ion de masse 80 obtenu ci-dessus est instable à cause de l'électron impair qu'il contient. Pour cela il est plus probable qu'il se forme par l'élimination du radical C_2H_3, d'après le mécanisme 5 (figure 2).

Ce processus est favorisé par la stabilité de l'ion $(C_5H_5N)^+$ qui peut avoir l'une des deux formes ci-dessus : le pyridinium (l'ion *h*) ou l'aminocyclopentadiényl (l'ion *i*), les deux avec les électrons couplés.

L'ion *g* de masse 79 peut résulter soit de la manière déjà montrée dans la réaction 4 de la figure 2 (ou inversement, par l'élimination d'un atome d'hydrogène de l'ion moléculaire, suivie par l'élimination d'une molécule de HCN), soit directement par l'élimination d'un radical H_2CN de l'ion moléculaire.

Le pic de masse 39,5 (correspondant à l'ion doublement chargé de masse 79), qui existe seulement dans le spectre de l'orthotoluidine, indique la possibilité de la formation de cet ion aussi par la réaction 6 (fig. 2) qui, impliquant les deux groupements fonctionnels, est favorisé par le rapprochement de ceux-ci dans l'isomère *ortho*.

---

[11] J. MOMIGNY, *Bull. Soc. roy. Sci. Liège*, **22**, 541 (1953).

[12] G. SPITELLER et M. SPITELLER-FRIEDMANN, *Monatsh.*, **93**, 1395 (1962).

[13] P. N. RYLANDER, S. MEYERSON, E. L. ELIEL et J. D. MC COLLUM, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2723 (1963).

Les pics de masse 78 et 77 appartenant à ce groupement se forment évidemment par l'élimination successive de l'hydrogène. L'absence des pics correspondants aux ions doublement chargés respectifs dans les spectres de masse, nous montre que ceux-ci ne contiennent pas d'atomes d'azote. Ils ont probablement les structures des ions de benzène et de phényle.

Les groupements suivants d'ions avec la masse 65—63 et 53—51, ainsi que les ions de masse 39 et 27 s'observent pour la majorité des composés benzéniques substitués [8,10]. La comparaison des spectres de ces trois isomères montre que la différence entre l'abondance de ces ions est assez petite, fait qui s'explique par leur apparition à la suite de quelques processus secondaires, processus qui généralement ne peuvent être influencés par la position réciproque des substituants dans la molécule initiale.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1411–1416 (1967)

SOME ELECTROCHEMICAL ASPECTS OF STRESS CORROSION OF A FEW Al-Mg ALLOYS

O. RADOVICI and G. KOVÁCS

Institute of Physical Chemistry, Bucharest, str. Galaţi, 31

Received June 9, 1967

The electrochemical behaviour and the stress corrosion of a few Al-Mg alloys were studied. The variation of steady state potential and kinetic parameters obtained from anodic polarization curves of stressed metal in chloride media, at different temperatures has been studied. The results have shown that the mechanical stress is a factor accelerating the preferential corrosion of alloys.

INTRODUCTION

Stress corrosion represents the cracking of metal which results from combined effects of stress and corrosion.[1] Practically almost all alloys are susceptible to stress corrosion in some environmental conditions.

In this paper the electrochemical behaviour and the corrosion. resistance of two Al-Mg alloys has been studied in 0.1 N natrium chloride media, in presence and in absence of mechanical stress, at 25°, 50°, 75°.

EXPERIMENTAL

The electrodes

Al-Mg alloys without thermal treatment* were used for tests.
Their composition is shown in table 1.

Table 1

The composition of studied Al-Mg alloys

Alloy	Composition %				
	Al	Mg	Fe	Si	Mn
Al–5 Mg	94.74	4.72	0.043	0.15	0.57
Al–6 Mg	94.05	5.70	0.10	0.12	—

---

[1] W. D. Robertson, "Stress Corrosion Cracking and Embrittlement", John Wiley and Sons, New York, Chapman and Hall Ltd., London, 1956, p. 7.

* The alloys have been elaborated at the Institute for Metallurgical Researches.

The alloys have been mechanically processed as bars provided at both ends with a thread screw for introduction into the stress machine.

The electrodes and working-cell ensemble is shown in figure 1. Only 1 sq cm of the electrode surface is submitted to the corrosion action of the solution, the remainder being covered with epoxy resine. Electrodes were mechanically polished and degreased in benzene and acetone.

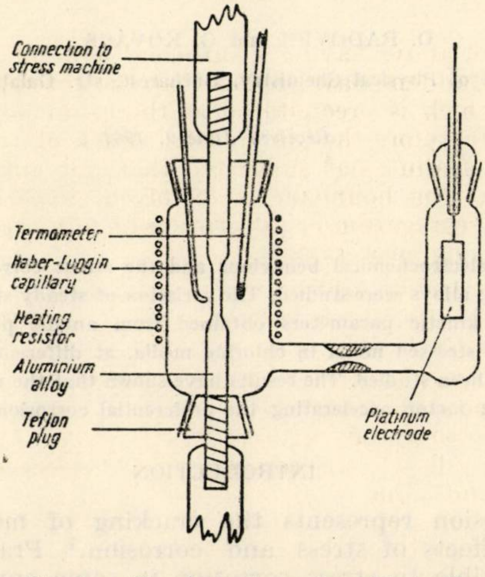

Connection to stress machine
Termometer
Haber-Luggin capillary
Heating resistor
Aluminium alloy
Teflon plug
Platinum electrode

Fig. 1. – The electrodes and working cell.

The working-cell is made of Jena-glass and the heating of the solution is achieved by means of a resistor wire around the cell, and controlled by means of a contact thermometer and a mercury relay.

Electrochemical measurements

The potential variations with time were followed by means of a precision recorder. The polarization curves were obtained using the quasistationary potentiostatic technique. The rise of potential was of 20 mV at an interval of 15 minutes.

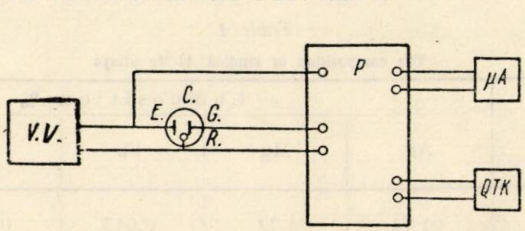

P
μA
C.
E.
G.
R.
V.V.
QTK

Fig. 2. – The wiring diagram of the anodic polarization installation

V.V. – valve voltmeter ; *C* – working-cell ; *E* – working-electrode ; *G* – counter electrode ; μA – microampermeter ; *P* – potentiostat ; *QTK* – potentiometer ; *R* – reference electrode.

A saturated calomel electrode (SCE) as reference and a platinum plate of 3 sq cm as counter electrode, have been used.

All measurements were carried out at 25°, 50° and 75°.

The electrodes were stressed at 500, 800, 1000, 1200, 1500 and 1700 kgf/cm².

RESULTS AND DISCUSSIONS

For aluminium alloys having a sufficient content of Mg (more than 3%), Gilbert and Hadden[2] have shown that the intermetallic compound Mg_2Al_3 (β phase) which is precipitated at the grain boundary, is anodic to the grain body, therefore the preferential attack of the medium occurs at the β phase. Edeleanu [3] has suggested that not only the equilibrium precipitate phase at the boundary is dissolved, but that this susceptibility is due to the segregation or adsorption of solute atoms at the grain boundary in the aging process.

Therefore the studied alloys are susceptible not only to stress corrosion, but also to intergranular corrosion, though to a smaller extent. [4]

Figure 3 represents the variation of standard potential against SCE of Al – 6 Mg alloy (ε_s) *versus* applied stress (σ) and time (t) at 25°, 50° (T). When $t = 0$, and $\sigma = 0$, the metal surface is covered slowly by a protective layer and the electrode potential varies successively toward positive values. A sudden increase is observed at 50°, because the formation rate of the film is great.

Under stress the protective film breaks and the electrode decreases towards negative values. At relatively small stresses ($\sigma = 500$, 800 and 1000 kgf/cm²) the variation of the electrode potential shows that the broken film is repairing itself. At greater stresses ($\sigma = 1200/1500/1700$ kgf/cm²) because of the rupture of the film and of the cracking, the electrode exposes a clean surface to the action of the medium and the repairing of the film is no more possible. In such a case the potential changes always towards negative va-

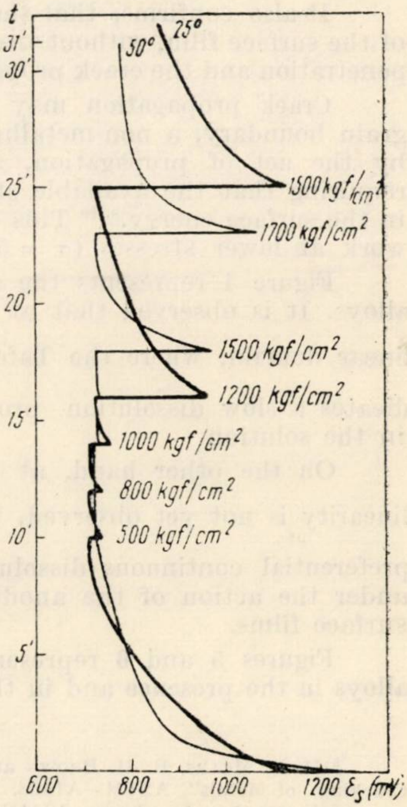


Fig. 3. — The variation of steady state potential *versus* applied stress and time.

---

[2] P. T. Gilbert and S. E. Hadden, *J. Inst. Metals*, **77**, 237 (1950).

[3] C. Edeleanu, *J. Inst. Metals*, **80**, 187 (1952).

[4] O. Radovici and G. Kovàcs, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 731 (1967).

lues. At higher temperatures (50°) the film is reformed more quickly, as at zero stress. It may be remarked that at 25° and 1500 kgf/cm^2 stress, the film does not entirely reform, not even after 30 minutes, while at 50° just at stress $\sigma = 1700$ kgf/cm^2, the film completely reforms during this period.

One may assume that at $\sigma = 1800$ kgf/cm^2 the metal has a limited elongation which induces the formation of some small cracks at the site of intergranular attack, so that after a determined time, a steady state of equilibrium between the increasing of the free metallic surface and the film covered surface is reached. As a consequence a steady potential of metal which is by 50 mV more negative than starting value, is established. Actually this is a polarization which can be named "cracking polarization" — or "cracking overvoltage".

This mechanism is in good agreement with the theories of Dix and coworkers,[5,6] related to events taking place at cracking under stress in presence of the corrosive medium.

It also confirms, that the main function of the stress is the rupture of the surface film, without tearing of the metal and that the accelerated penetration and the crack propagation are mainly electrochemical.[7,8]

Crack propagation may be stopped by an unfavorably oriented grain boundary, a non-metallic inclusion, or by the relaxation of stress by the act of propagation, and as a result of energy considerations requiring that the available strain energy be greater than the increase in the surface energy.[9,10] This can be remarked also in our experimental work at lower stresses ($\sigma = 500-1200$ kgf/cm^2).

Figure 4 represents the anodic polarization curves of Al — 6 Mg alloys. It is observed that at stress zero ($\sigma = 0$) the curves present a linear domain, where the Tafel constant value is $6-7 \dfrac{RT}{F}$, which indicates a slow dissolution process controlled by the oxygen dissolved in the solution.

On the other hand, at higher stresses ($\sigma = 1300$ kgf/cm^2) this linearity is not yet observed, the Tafel constant is $1/8 \dfrac{RT}{F}$, and the preferential continuous dissolution of β intermetallic phase takes place under the action of the anodic current because of the rupture of the surface films.

Figures 5 and 6 represent the polarization curves of Al — 5 Mg alloys in the presence and in the absence of mechanical stress.

---

[5] R. B. Mears, R. H. Brown and E. H. Dix Jr., "Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals", ASTM—AIME, 1944, p. 323.

[6] E. H. Dix Jr., *Trans. AIME*, **137**, 11 (1940).

[7] F. A. Champion, "Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys", Inst. of Metals, London, 1948, p. 468.

[8] H. L. Logan, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **48**, 99 (1952).

[9] G. R. Irwin and G. A. Kies, *Welding J.*, **31**, 95 (1952).

[10] E. Orowan, "Conference on Brittle Fracture Mechanics", 201, Natl. Research Council Reports, May 17, 1957.

It is observed that the stressed and unstressed electrodes exhibit no remarkable differences in their anodic behaviour because the Tafel constant is of the $2-6 \frac{RT}{F}$ order for both electrodes.

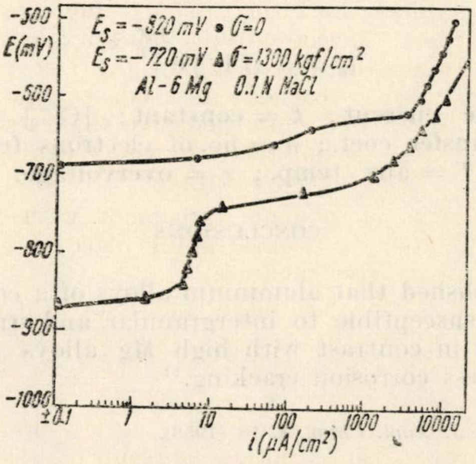


Fig. 4. — The polarization curves of Al — 6 Mg alloy.

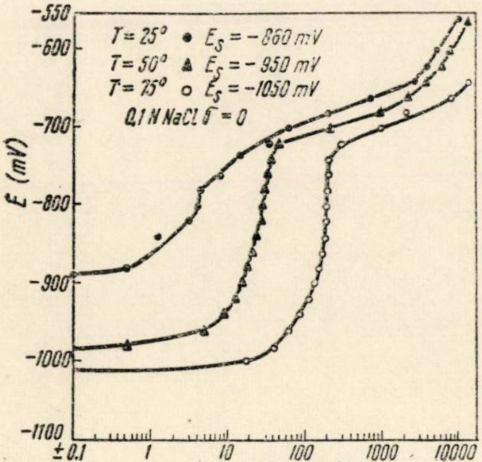


Fig. 5. — The polarization curves of Al — 5 Mg alloy at zero stress.

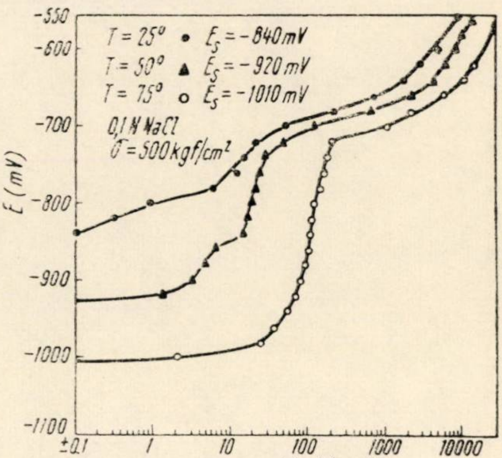


Fig. 6. — The polarization curves of Al — 5 Mg alloy under stress.

A more important influence is that of temperature. Thus at 25° the Tafel slope has a low value, whereas by increasing the temperature (50° or 75°) the slope increases remarkably. This behaviour can be explained by the compactness of the film at higher temperatures, due to chemical transformations.

At higher overvoltages ($-700-600$ mV) the contribution of Cl^- ions is observed. These ions penetrate the surface and as a result the anodic current increases ($12-15$ mA/cm^2) and the metal failure takes place after a short time.

The kinetic relation of this process, as the polarization curves show, can be expressed by a Tafel-like equation :

$$i_a = k\ [Cl^-]\, e^{\frac{\alpha n F}{RT}\eta}$$

where i_η = anodic current ; k = constant ; $[Cl^-]$ = concentration of Cl^- ions ; α = transfer coef. ; n = no. of electrons from reaction ; F = Faraday const. ; T = abs. temp. ; η = overvoltage.

CONCLUSIONS

It was established that aluminium alloys of a composition 5% Mg and 6% Mg are susceptible to intergranular and stress corrosion only to a small extent in contrast with high Mg alloys which are highly susceptible to stress corrosion cracking.[11]

---

[11] W. J. VANCE, *J. Appl. Chem.*, **8**, 18 (1958).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1417–1423 (1967)

POTENTIOMETRIC AND THERMODYNAMIC STUDY OF MOLTEN MIXTURES

LEAD IODIDE WITH SODIUM AND CAESIUM IODIDE

S. STERNBERG and M. TERZI

Institute of Physical Chemistry
Bucharest, str. Galați, 31

Received June 16,1967

The emf of formation cells of Pb (l) | PbI$_2$ (l) + MeI (l) | I$_2$ (g) type, Me being Na and Cs respectively, as function of temperature and molar fraction of PbI$_2$ were measured. The activity coefficient and the excess partial molar free enthalpy of PbI$_2$ in the PbI$_2$ + NaI and PbI$_2$ + CsI mixtures are calculated. Both systems present negative deviations from ideality. The activity coefficient isotherm curve for the PbI$_2$ + NaI system shows no inflexions unlike that of PbI$_2$ + CsI system which takes the S-shape characteristic of complex-forming systems in molten state.

The thermodynamic properties of components in a binary mixture of molten halides can be determined by the method of formation galvanic cells. To this purpose reversible halogen electrodes must be obtained.

Chlorine and bromine reversible electrodes have been first achieved by Hildebrand [1] and subsequently improved by other authors. [2-6] The extension of this method to mixtures of lead iodide with alkali metal iodide requires a reversible iodine electrode in gaseous state. Such an electrode was recently obtained by the reaction [7] of silver iodide formation and it was applied to the thermodynamic study of the mixtures of AgI with other halides. [8]

A previous paper [9] described an electrochemical cell which allowed to measure emf of formation cells with pure lead iodide,

$$\mathrm{Pb(l)} \mid \mathrm{PbI_2(l)} \mid \mathrm{I_2(g,\ 1\ atm)},\ \mathrm{C}$$

as well as of cells with PbI$_2$ + KI mixtures.

[1] J. H. Hildebrand and E. Salstrom, *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 4257 (1932).

[2] M. F. Lantratov and A. F. Alabishev, *Zhur. priklad. Khim*, **26**, 263 (1953).

[3] B. F. Markov, Yu. K. Delimarskii and I. D. Panchenko, *Zhur., fiz. Khim.*, **28**, 1987 (1954).

[4] M. F. Lantratov and T. H. Shevleakova, *Zhur. neorg. Khim.*, **4**, 1153 (1959).

[5] M. F. Lantratov and T. H. Shevleakova, *Zhur. neorg. Khim.*, **6**, 92 (1961).

[6] B. F. Markov and S. V. Volkov, "Physicheskaya Khimia Rasplavenikh Solei", Acad. Nauk SSSR Metalurg. Izdat., Moscow, 1965, p. 210.

[7] S. Sternberg, I. Adorian and I. Galasiu, *J. Chim. phys.*, **62**, 63 (1965).

[8] S. Sternberg, I. Adorian and I. Galasiu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 581 (1966).

[9] I. G. Murgulescu, S. Sternberg and M. Terzi, *Electrochim. Acta*, **12**, 1121 (1967).

The present paper is a study of thermodynamic properties of molten $PbI_2 + NaI$ and $PbI_2 + CsI$ mixtures, determined from emf values of the cells :

$$\mathrm{Pb(l)} \mid \underset{x_1}{\mathrm{PbI_2\,(l)}} + \underset{x_2}{\mathrm{MeI\,(l)}} \mid \mathrm{I_2\,(g,\ 1\ atm),\ C}$$

where Me represents the alkaline metal Na, Cs respectively and x_1, x_2 the molar fractions.

The thermodynamic activity of PbI_2 in mixtures is calculated with Nernst's relation

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln a$$

and the excess partial molar free enthalpy with the relation

$$\overline{G}_1^E = RT \ln \gamma_{PbI_2}$$

EXPERIMENTAL

Emf were measured in a silica cell similar to that described by us elsewhere. [9] The preparation of reversible iodine electrode, which is necessary for the formation cell, was presented by us in a previous paper. [7]

The anode was prepared from a spectroscopic graphite rod kept for 3 to 4 hours in a gaseous iodine atmosphere. The cathode was obtained from electrolytic lead ; electric coupling with the measuring device was achieved by immersing into molten lead a tungsten wire protected by a silica sheath.

To measure the emf, the compensation method with a YTWK-1 potentiometer was used ; the accuracy was ± 0.1 mV, reproducibility of different experiments was ± 2 mV. The temperature of the cell was maintained constant during experiments by help of a proportional action thermoregulator and was measured with a QTK potentiometer of 0.001 mV accuracy.

Special attention was given to the purification and drying of salts used in cells (PbI_2, NaI and CsI). After being dried in a drying stove at 100° the salts were melted before experiments in a dry HI current to remove traces of moisture.

RESULTS AND DISCUSSION

The emf of the formation cell with pure PbI_2

$$\mathrm{Pb(l)} \mid \mathrm{PbI_2\,(l)} \mid \mathrm{I_2\,(g,\ 1\ atm),\ C}$$

determined by us in earlier experiments [9] is given by equation

$$E_T^0 = 0.582 - 0.66 \times 10^{-3}\,(T - 873).$$

The emf of electric cells with mixtures

$$\mathrm{Pb(l)} \mid \underset{x_1}{\mathrm{PbI_2\,(l)}} + \underset{x_2}{\mathrm{NaI\,(l)}} \mid \mathrm{I_2\,(g,\ 1\ atm),\ C}$$

$$\mathrm{Pb(l)} \mid \underset{x_1}{\mathrm{PbI_2\,(l)}} + \underset{x_2}{\mathrm{CsI(l)}} \mid \mathrm{I_2\,(g,\ 1\ atm),\ C}$$

are given in tables 1 and 2 as a function of temperature and molar fraction of PbI_2.

Panchenko [3]) form complex ions in the melt and the variation of activity coefficients *versus* composition has S-shape curves.

Our previous work [9] showed that the mixture $PbI_2 + KI$ forms complex ions in the melt. They correspond on the phase diagram to the congruent complex combination $2PbI_2 \cdot KI$.

The inflexionless curve representing the variation of activity coefficient *versus* composition for $PbI_2 + NaI$ given on figure 4 is characteristic of systems which do not form complexes in the melt. Negative deviations from ideality for $PbI_2 + NaI$ are probably due to the fact that polarization of common anion by the cations with different charges is greater than polarization in systems with common anion and cations of the same charge.

The same continuous curve $\gamma = f(x)$ is found in $PbCl_2 + NaCl$,[2] $PbBr_2 + NaBr$ [5] systems (Fig. 3) as well as in $NaCl + CaCl_2$, $NaCl + SrCl_2$ and $NaCl + BaCl_2$ systems studied in an earlier work.[12] All these systems which do not form complex ions in solutions behave also as regular solutions (Figs. 5 and 6).

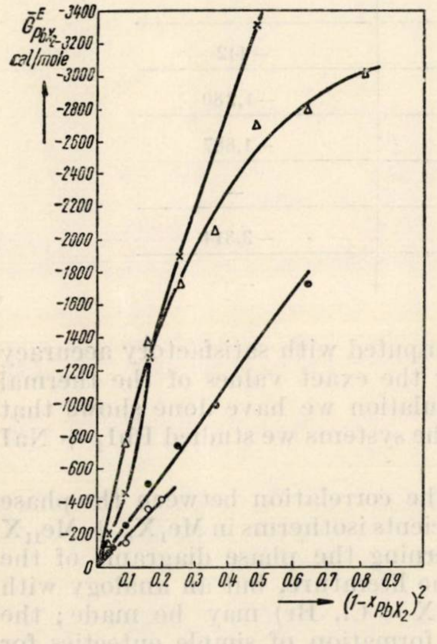


Fig. 5. — Excess partial molar free enthalpy of PbX_2 *versus* the square of molar fraction of the other component in the mixture. ● $\bar{G}^E_{PbI_2}$ *vs* $(1 - x_{PbI_2})^2$ for $PbI_2 + NaI$; ○ $\bar{G}^E_{PbCl_2}$ *vs* $(1 - x_{PbCl_2})$ for $PbCl_2 + NaCl_2$; × $\bar{G}^E_{PbI_2}$ *vs* $(1 - x_{PbI_2})^2$ for $PbI_2 + CsI$; △ $\bar{G}^E_{PbI_2}$ *vs* $(1 - x_{PbI_2})^2$ for $PbI_2 + KI^9$

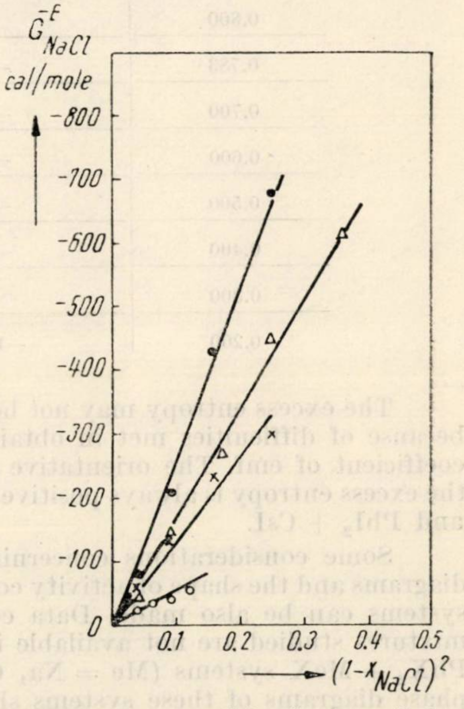


Fig. 6. — Excess partial molar free enthalpy of NaCl *versus* the square of molar fraction of the other component in the mixture. ● $NaCl + CaCl_2$; × $NaCl + SrCl_2$; ○ $NaCl + BaCl_2$; △ $NaCl + PbCl_2$

---

[12] S. Sternberg and I. Adorian, *Rev. Roumaine Chim.*, **7**, 1317 (1962).

In table 3 are given the values of excess partial molar free enthalpy of PbI_2, $\overline{G}^E_{PbI_2}$ in the two studied mixtures *versus* the molar fraction of PbI_2 at 600°. The excess free enthalpy has negative values which are higher for $PbI_2 + CsI$ than for the system with sodium.

Table 3

Dependence of excess partial molar free enthalpy of PbI_2 on composition at 600°

x_{PbI_2}	$PbI_2 + NaI$	$PbI_2 + CsI$
	$\overline{G}^E_{PbI_2}$ cal/mole	$\overline{G}^E_{PbI_2}$ cal/mole
0.800	—	−212
0.783	−129	—
0.700	−258	−442
0.600	−496	−1,280
0.500	−734	−1,887
0.400	−993	—
0.300	—	−3,314
0.200	−1,729	—

The excess entropy may not be computed with satisfactory accuracy because of difficulties met in obtaining the exact values of the thermal coefficient of emf. The orientative calculation we have done shows that the excess entropy is always positive in the systems we studied $PbI_2 + NaI$ and $PbI_2 + CsI$.

Some considerations concerning the correlation between the phase diagrams and the shape of activity coefficients isotherms in $Me_IX_2 + Me_{II}X$ systems can be also made. Data concerning the phase diagrams of the mixtures studied are not available in the literature, but an analogy with $PbX_2 + MeX$ systems (Me = Na, Cs ; X = Cl, Br) may be made ; the phase diagrams of these systems show formation of simple eutectics for mixtures with sodium and complex combinations for mixtures with caesium and potassium. This fact supports the idea that in mixtures with lead halides and sodium halides there are no complex ions, as against systems containing K, Rb, Cs in which species of complex ions of PbX_3^-, PbX_4^{2-}, $Pb_2X_5^-$, PbX_6^{4-} type exist.

The systems of sodium chloride and Ca, Sr, Ba chlorides have also phase diagrams indicating simple eutectics.[12]

Our conclusions are the following : mixtures giving for activity coefficient isotherms inflexionless curves, as $PbI_2 + NaI$, $CaCl_2 + NaCl$ and so on, form no complex ion in the melt and behave as regular solutions.

The negative deviations from ideality of these systems are explained by the polarization of the common anion by cations of different charge, this polarization is greater than in mono-monovalent systems. Generally these mixtures present phase diagrams with a simple eutectic.

Systems with $\gamma = f(x)$ curves having an S-shape, as $PbI_2 + CsI$, form complex ions in molten state. These last systems exhibit phase diagrams with pronounced maxima.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1417–1423 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1425–1428 (1967)

THE OXIDATION OF TUNGSTEN AT HIGH TEMPERATURES. THE SYSTEM $W + CO_2$

D. CISMARU and ANGELA GEANGU-MOISIN

Centre of Physical Chemistry, Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, str. Dumbrava Roşie, 23

Received June 27, 1967

Studies were carried out on the oxidation of tungsten from 600 to 1000° and for 0.1 and 0.032 atm CO_2 pressures. The results obtained show that at these pressures of the CO_2, the oxidation is governed by the equilibrium conditions of the systems produced by the initial system $W + CO_2$. The rates are in good agreement with the parabolic law of the whole temperature and pressure range of the experiments. The variation of the rate constants with temperature follows the Arrhenius law up to 1000°; the rate constants at 1000° are lower than that at 900°. The values of these constants are lower than those obtained by other authors under similar conditions of temperature and pressure, but in O_2 atmosphere. The activation energies were found 7,770 cal/mol for $p_{CO_2} = 0.1$ atm and 7,410 cal/mol for $p_{CO_2} = 0.032$ atm. The effect of the CO_2 pressures is marked by the increase in the oxidation rate.

I. INTRODUCTION

In two previous paper[1, 2] we studied the oxidation of tungsten in CO_2 atmosphere at 0.187, 0.42 and 1 atm. and from 500 to 1000°. The results obtained have led to the following conclusions :

1) The oxidation of tungsten between 500 and 1000° is governed by the equilibrium conditions of the systems produced by the initial system $W + CO_2$.

2) The oxidation takes place according to the parabolic law.

3) The values of the rate constant are lower than those obtained for the oxidation of tungsten in oxygen under the same conditions of temperature and at suitable pressures.

---

[1] D. Cismaru and A. Geangu-Moisin, Comptes Rendus de la Conférence des Journées Internationales d'Étude sur l'Oxydation des Métaux, Bruxelles, 1965, p. 222.

[2] D. Cismaru and A. Geangu-Moisin, *Rev. Roumaine Chim.*, 11, 777 (1966).

4) The effect of CO_2 pressures obtained are lower than those for the oxidation in O_2 atmosphere and at suitable pressures.

In the present paper we have aimed at completing this study with the results obtained at lower CO_2 pressures.

The substances employed as well as the working technique are the same as those described by us in two papers [1,2] and consequently we shall not repeat the mentioned description.

II. RESULTS AND DISCUSSION

Effect of temperatures

Experiments on oxidation have been performed at temperatures from 600 to 1 000° and at 0.1 and 0.032 atm pressures of the CO_2.

The oxidation process lasted for 14 hours for the low temperatures and 8 hours for those, at 900 and 1 000°.

With these durations of oxidation, thicknesses of the oxide layer up to 40,000 Å are obtained. For the calculation of the thickness of the oxide layer, the following relation was employed :

$$\xi = \Delta m \frac{V \text{ oxide}}{M}$$

in which :

Δm = change in weight per cm ^{2}

V = the oxide volume

M = the atomic weight of the oxygen multiplied by the number of the oxide oxygen atoms.

The results obtained are shown in figures 1 and 2 in coordinates : the weight increase in g/cm ^{2} (Δm) and the time in minutes.

The examination of the curves shows that they are of parabolic shape.

These above mentioned figures show that after about 1 hour of oxidation for both CO_2 pressures employed, the 900° curve rises above

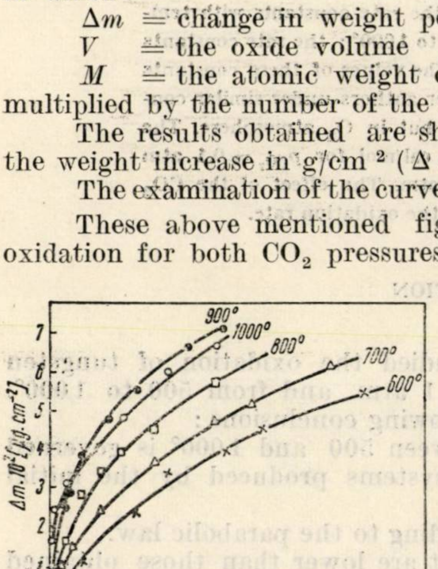


Fig. 1. — Weight gain per cm^2 *vs.* time of the tungsten oxidized at temperatures from 600 to 1000° and at 0.1 atm CO_2.

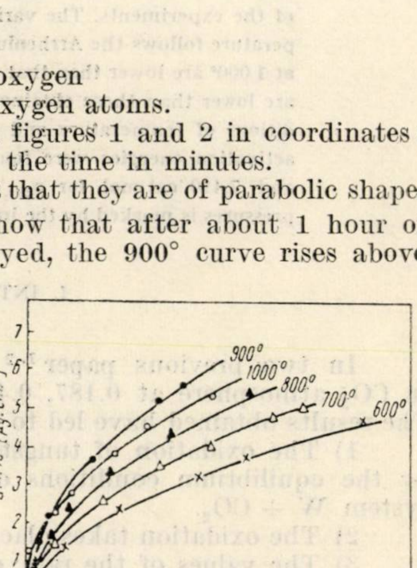


Fig. 2. — Weight gain per cm^2 *vs.* time of the tungsten oxidized at temperatures from 600 to 1000° and at 0.032 atm. CO_2.

the 1000° curve. This means that the rate of oxidation at 900° is greater than that at 1000°. The same results are obtained for CO_2 pressure employed in previous papers [1, 2]. The explanation given by us in these,[1,2] was based on the increase in the evaporation rate of oxide formed. Thus the oxidation rate represents in fact the difference between the real oxidation rate and the rate of evaporation of the formed oxide.

Effect of pressure

The effect of pressure on the kinetics of the tungsten oxidation in CO_2 atmosphere is shown in figure 3.

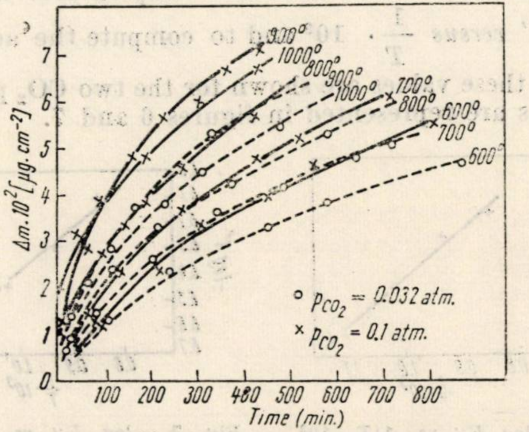


Fig. 3. — Oxidation of tungsten in CO_2 atmosphere.
Effect of pressure.

All curves show a light increase in the oxidation rate with the increase in the pressure.

Kinetic law of the reaction

One has tried to represent the results of oxidation in $(\Delta m)^2 - t$ coordinates since the curves obtained in figures 1 and 2 have a parabolic shape. Figures 4 and 5 represent the results from 600 to 1000°.

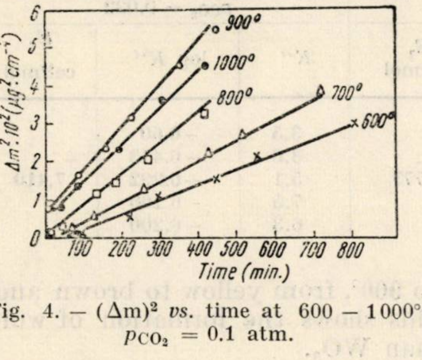


Fig. 4. — $(\Delta m)^2$ *vs.* time at 600 — 1000° p_{CO_2} = 0.1 atm.

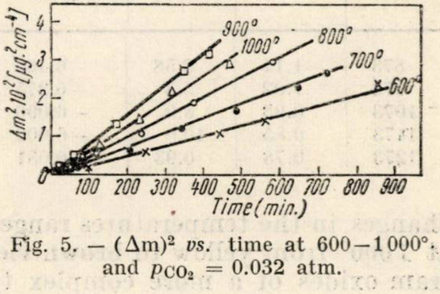


Fig. 5. — $(\Delta m)^2$ *vs.* time at 600—1000° and p_{CO_2} = 0.032 atm.

These plots show that the oxidation of tungsten in CO_2 atmosphere at 0.1 atm and 0.032 atm from 600 to 1 000° fits to the parabolic rate law:

$$(\Delta m)^2 = K''t + C$$

in which

K'' = the rate constant

C = a constant which represents the ordinate at the origin.

The oxidation process is therefore controlled by the diffusion for these pressures and temperatures.

The K'' rate constants obtained for oxidation at $p_{CO_2} = 0.1$ atm and $p_{CO_2} = 0.032$ atm and at different temperatures were employed to represent log K'' *versus* $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ and to compute the activation energy.

In table 1 these values are shown for the two CO_2 pressures.

The results are represented in figures 6 and 7.

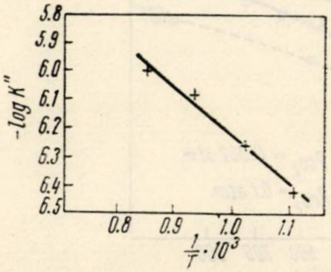


Fig. 6. – log K'' *vs.* $1/T \cdot 10^3$ at $p_{CO_2} = 0.1$ atm.

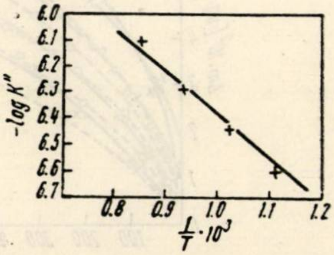


Fig. 7. – log K'' *vs.* $1/T \cdot 10^3$ at $p_{CO_2} = 0.032$ atm.

The activation energies are $E_1 = 7{,}770$ cal/mol , $E_2 = 7{,}410$ cal/mol respectively.

For the entire range of temperatures the metal is covered by oxidation with a protective oxide layer. The colour of the oxides obtained, changes in the temperatures range 600 to 900°, from yellow to brown and at 1 000° from yellow to brown-violet. This shows the formation of wolfram oxides of a more complex type than WO_3.

Table 1

Values for $\frac{1}{T}$, K'', log K'' and E

T	$\frac{1}{T} 10^3$	$p_{CO_2} = 0.1$ atm			$p_{CO_2} = 0.032$		
		$K'' \cdot 10^7$	log K''	E_1 cal/mol	K''	log K''	E_2 cal/mol
873	1.11	3.58	−6.465	7,777	3.5	−6.60	7,410
973	1.02	5.3	−6.275		3.6	−6.443	
1073	0.93	8.0	−6.096		5.1	−6.292	
1173	0.85	10.0	−6.000		7.5	−6.100	
1273	0.78	0.93	−6.031		6.3	−6.200	

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1429–1434 (1967)

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE INVESTIGATIONS OF SOME IRRADIATED UNSATURATED COMPOUNDS

RODICA ISTRĂŢOIU, MALVINA FĂRCAŞIU and CL. NICOLAU

Centre of Radiobiology and Molecular Biology Bucharest, str. C. A. Rosetti, 37

Received July 21, 1967

A number of polycrystalline N-substituted maleimides and maleamic acids were synthetized and irradiated with Co^{60} γ-rays. The radiation-induced free radicals were identified by means of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. They were shown to be formed by hydrogen-atom addition to the double bond of the compounds investigated.

Maleimides have been shown to bind specifically the — SH groups and therefore they were thought to be able of altering the cell-radiosensivity.[1,2]

In the present work we report the results obtained by subjecting a series of both N-substituted maleimides (N-cyclohexyl-, N-phenyl-, N-*p*-methoxy-phenyl-, N-benzyl-maleimide) and maleamic acid and its derivatives (N-Ethyl, N-Butyl, N-cyclohexyl) to γ-ray irradiation.

So far no study of the free radicals induced by irradiation in these compounds has been reported, with one exception, namely, the results of H-atom bombardment of citraconic acid.[3]

EXPERIMENTAL

a) Synthesis

N-substituted maleimides and maleamic acids were prepared according to methods described in the literature,[4-6] consisting in the reaction of maleic anhydride with primary amines with subsequent cyclization of maleamic acids in presence of acetic anhydride and anhydrous sodium acetate.

---

[1] B. A. Bridges, *J. Gen. Microbiol.*, **26**, 467 (1961).

[2] J. S. Lee and A. W. Anderson, *Radiation Res.*, **19**, 593 (1963).

[3] H. C. Heller, S. Schlick and T. Cole, *J. Phys. Chem.*, **71**, 97 (1967).

[4] A. Piutti and E. Giustiniani, *Gazz. Chim. Ital.*, **26**, 436 (1896).

[5] E. Bellack and J. B. Dewitt, *J. Agric. Food Chem.*, **2**, 1176 (1954).

[6] Kwan-Chung Tsou, R. J. Barrnett and A. M. Seligman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 4613 (1955).

I) 0.5 mole of freshly distilled aniline was droped under vigorous stirring in the absence of humidity in a 0.5 mole solution of maleic anhydride dissolved in 370 cc of acetone dried on $CaCl_2$. The reaction is exothermic ; the phenyl maleamic acid precipitating as the amine was introduced, was filtered at the end of the reaction and recrystallized from ethyl alcohol, obtaining a product with a m.p. 196—198° and a 90% yield.

II) 0.5 mole phenyl maleamic acid, 1.6 mole acetic anhydride and 0.18 mole anhydrous sodium acetate are heated under stirring, in the absence of atmospheric humidity, up to 80°, for 1 hour. (The reaction becomes exothermic.) The obtained solution was poured on ice, precipitating N-phenylmaleimide, which was filtered and washed with distilled water (90% yield). After two recrystallizations from ethyl alcohol/water (1/4), a product with m.p. 90° was obtained.

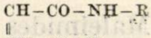
III) In the case of ethyl maleamic acid the same procedure was used as in I, but ethylamine (b.p. 13.5°) was previously dissolved in absolute alcohol. The acid was filtered at the end of the reaction, after *in vacuo* evaporation of alcohol and of part of the acetone.

IV) Maleamic acid was obtained by bubbling anhydrous NH_3 in a solution of maleic anhydride in dried acetone, till the precipitation of the ammonium salt (viscous) was complete. The salt was filtered and subsequently dissolved into water, and the solution was heated until there was no more smell of ammonia. It was acidulated with HCl for the precipitation of maleamic acid, recrystallizing from ethyl alcohol.

The compounds, thus prepared were analyzed for C,H,N. The data are given in Table 1.

Table 1

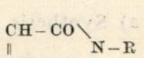
Maleamic acids **General formula**



$$\begin{array}{l} CH-CO-NH-R \\ \| \\ CH-COOH \end{array}$$

R	Melting point °C	ANALYSIS					
		Calculated			Found		
		C	H	N	C	H	N
H-	172—173	41.74	4.38	—	41.52	4.58	—
Ethyl-	126	50.34	6.34	—	50.62	6.32	—
Buthyl-	81—83	56.13	7.65	8.19	56.38	7.84	8.35
Phenyl-	196—198	62.82	4.74	7.33	62.61	4.90	7.40
Cyclohexyl	87—89	60.89	7.67	—	61.11	7.59	—

N-Substituted maleimides **General formula**



$$\begin{array}{l} CH-CO\diagdown \\ \| \qquad\qquad N-R \\ CH-CO\diagup \end{array}$$

R	Melting point °C	C	H	N	C	H	N
Phenyl-	90—91	69.36	4.07	—	69.18	4.51	—
p-Methoxy-phenyl	150—152	65.02	4.46	—	64.90	4.91	—
Cyclohexyl	87—89	67.02	7.31	7.82	67.15	7.60	7.66
Benzyl	75	70.57	4.85	—	70.30	5.22	—

b) The polycrystalline samples have been irradiated with ^{60}Co γ-rays at room temperature in glass tubes under evacuated argon atmosphere. They were given doses of 3.5×10^7 R.

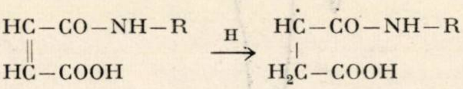
Since no strong oxygen effect was observed, the samples were removed from the original tubes in new ones, non-irradiated, and the EPR spectra were recorded on an IFA-06—65 X-band spectrometer modulated with 141 kc. All measurements were carried at room temperature and the spectra were recorded as the first derivative of the actual absorption. Measurements of splitting constants and of line widths were performed by comparison with a standard of peroxylamine disulphonate.

RESULTS AND DISCUSSION

The spectra obtained are shown in figure 1. All of them present a certain anisotropy.

It seems reasonable to ascribe the EPR spectra to free radicals produced by hydrogen atom addition to the double bond as it has been observed in various unsaturated molecules [7-9].

In the case of maleamic acid a reaction of the type

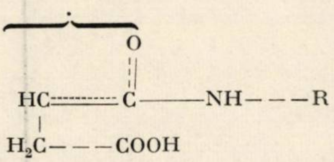


$$\begin{array}{l}HC-CO-NH-R\\ \| \\ HC-COOH\end{array} \xrightarrow{H} \begin{array}{l}H\dot{C}-CO-NH-R\\ | \\ H_2C-COOH\end{array}$$

takes place.

The hydrogen atoms are produced by unknown radiolytic processes. It has been shown that such processes are responsible for the radicals induced by γ-ray irradiation of thymine [10] and recently Pruden, Snipes and Gordy [11] have demonstrated that thymine shows the same EPR spectra when irradiated with γ-rays, X-rays or bombed with hydrogen atoms.

The free radicals produced by irradiation of polycrystalline samples of maleamic acids present EPR spectra consistent with the structure:



$$\begin{array}{lll} \multicolumn{2}{c}{\overbrace{\hspace{6em}}^{\cdot}} & \\ & O & \\ & \| & \\ HC\text{-----}&C&\text{---}NH\text{---}R \\ | & & \\ \multicolumn{3}{l}{H_2C\text{---}COOH} \end{array}$$

R=ethyl, butyl, cyclohexyl

In all cases the hyperfine splitting of the spectra indicates interaction of the unpaired spin with the protons in group R.

The EPR spectra of the maleamic acid derivatives consist in a quartet with the intensity ratios 1 : 3 : 3 : 1 originating in the interaction of the unpaired spin with three equivalent protons in the group $-\dot{C}H-$ $-CH_2-$, resulted as a consequence of hydrogen addition to the double bond. The interaction of the unpaired spin with the protons from the radical R yields further splitting of the quartet. The ethyl- and butyl-

---

[7] W. Bernhard and W. Snipes, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2848 (1967).

[8] T. Cole and H. C. Heller, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1668 (1965).

[9] H. C. Heller and T. Cole, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **54**, 1486 (1965).

[10] A. Ehrenberg, L. Ehrenberg and G. Löfroth, *Nature*, **200**, 376 (1963).

[11] B. Pruden, W. Snipes and W. Gordy, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **53**, 917 (1965).

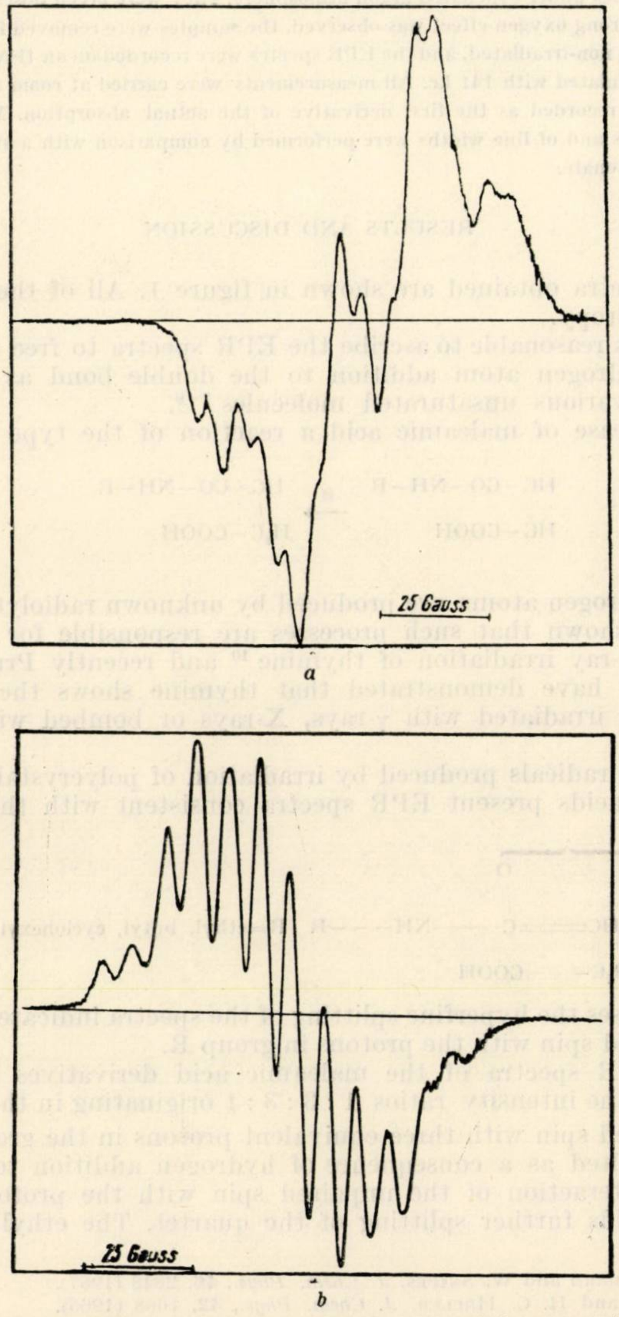
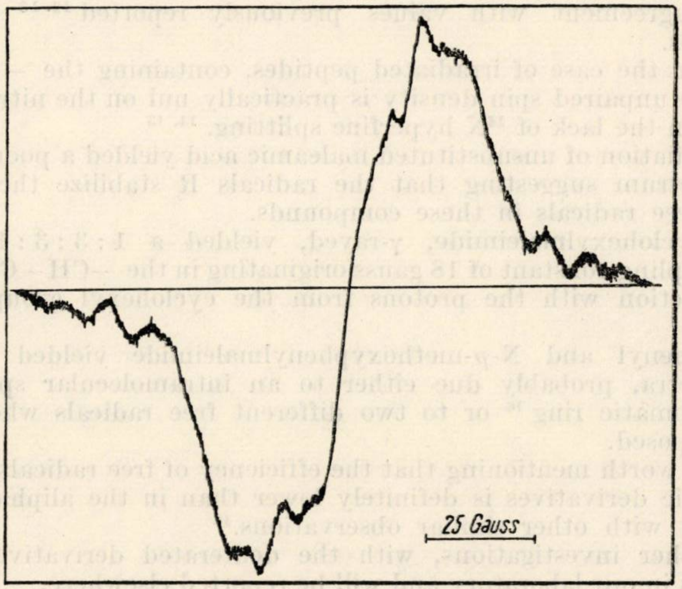


Fig. 1.—EPR spectra of the irradiated unsaturated compounds.
a) butylmaleamic acid ; b) ethylmaleamic acid ;



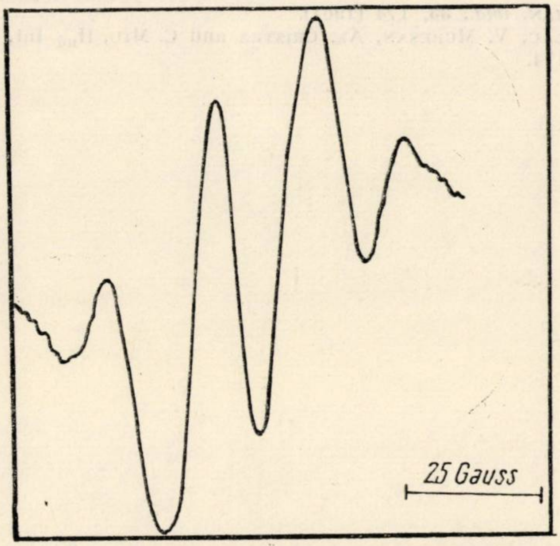


Fig. 1. —EPR spectra of the irradiated unsaturated compounds.

c) c-hexylmaleamic acid: d) c-hexylmaleimide.

T°=298° K; ν=9300 Mcs^{-1}; Dos° = 3,5 × 10^7 R maleamic acids present a 12-lines EPR spectrum, with an average coupling constant of 6.5—7 gauss. The splitting of the quartet is of 19.5 gauss, in good agreement with values previously reported [12, 13] for similar compounds.

As in the case of irradiated peptides, containing the —CO—NH— group, the unpaired spin density is practically nul on the nitrogen atom, resulting in the lack of ^{14}N hyperfine splitting. [14, 15]

Irradiation of unsubstituted maleamic acid yielded a poorly resolved EPR spectrum suggesting that the radicals R stabilize the radiation-induced free radicals in these compounds.

N-Cyclohexylmaleimide, γ-rayed, yielded a 1 : 3 : 3 : 1 spectrum with a coupling constant of 18 gauss originating in the $-CH-CH_2-$group. No interaction with the protons from the cyclohexyl group could be detected.

N-Phenyl and N-*p*-methoxyphenylmaleimide yielded unresolved EPR spectra, probably due either to an intramolecular spin transfer to the aromatic ring [16] or to two different free radicals whose spectra are superposed.

It is worth mentioning that the efficiency of free radicals generation in aromatic derivatives is definitely lower than in the aliphatic ones in agreement with other similar observations.[16]

Further investigations, with the deuterated derivatives are now n progress in our laboratory and will be reported elsewhere.

[12] T. S. Jaseia and R. S. Anderson, *J. Chem. Phys.*, **35**, 2192 (1961).

[13] P. Hamrick and H. Shields, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2560 (1964).

[14] W. Gordy and H. Shields, *Mem. Cl. Sci. Acad. Royale Belge*, **33**, 191 (1961).

[15] B. Pullman, *ibid.*, **33**, 174 (1961).

[16] Cl. Nicolau, V. Mureşan, Al. Cristea and C. Miu, II_{nd} Int. Biophys. Congress, Vienna, 1966, p. 174.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1435 – 1442 (1967)

RESISTIVITY CHANGES OF SEMICONDUCTING GLASS BASED ON VANADIUM PENTOXIDE

P. BALTĂ and EUGENIA BALTĂ

Research Centre of Inorganic Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania and Polytechnic Institute "Gh. Gheorghiu-Dej", Bucharest, str. Polizu, 1

Received July 1, 1967

By continuing earlier works the authors study new possibilities of controlling the resistivity of glass semiconductors based on V_2O_5. Using TiO_2 and Sc_2O_3 instead of V_2O_5 results a diminution of the glass resistivity unlike many other oxides. This effect is connected with the existence of 3d zones in the respective metals, which influence the conduction of the current. The crystallization of some semiconducting glass is studied by means of differential thermal analysis and of differential isothermal analysis, which inform us about the kinetics of the process. In this paperitis shown the influence of the thermic treatment in the temperature ranges corresponding to the endothermic effect on the thermogram over the resistivity of the samples. Thus the possibility of resistivity decrease with more than one order of magnitude is rendered evident. A series of thermistors were obtained and the influence of heat-treatment on the variation of the resistance according to temperature and the voltage-current characteristics was studied.

The oxidic semiconductive type glass is being studied by numerous research workers owing to the interesting and multiple problems it presents. New compositions and the role of different components [1-5] are being studied; new interesting and useful properties are discovered [3]; the research workers try to identify the existing chemical compounds in simple types of glass [6]; structural interpretations are made [7-8]; the

---

[1] P. Baltă and V. Velea, *Bull. Inst. Polytech. Bucharest*, **25**, 55 (1963).

[2] P. Baltă, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 83 (1967).

[3] Bh. V. Janakirama Rao, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **48**, 311 (1965).

[4] I. I. Kitaigorodskii and V. G. Karpechenko, *Steklo i keramika*, **6**, 8 (1958).

[5] P. L. Baynton, H. Rawson and J. E. Stanworth, *Nature*, **103**, 910 (1956).

[6] B. Nador in "Proceedings of the sixth conference on the silicate industry", Akademia Kiadó, Budapest, 1963, p. 323.

[7] P. Baltă and V. Velea, *Rev. Chim. (București)*, **12**, 315 (1963).

[8] I. I. Kitaigorodskii and V. G. Karpechenko, *Steklo i keramika*, **11**, 10 (1962).

mechanism of conductivity and the role of impurities are discussed [9-10] etc.

As a sequel of previously published research works [1,2,7] the authors have developed both the study of some new compositions and particularly the influence of the heat-treatments on some properties. The thermistors obtained from the compositions studied were also tested. The results of these studies are shown below.

A. THE POSSIBILITY OF REDUCING THE RESISTIVITY BY MEANS OF SOME OXIDES OF THE TRANSITION METALS

In a former paper [2] the particular role played by TiO_2 in glass based on V_2O_5 has been shown. Differing of the oxides of the alkali metals, alkali-earth and other numerous elements [10,11] which play the role of diluents and lead to the increase in resistivity along the increase in their concentration in the glass, the TiO_2 causes the decrease in resistivity along the increase in concentration in the glass. It has been suggested that this particularity is due to the contribution of the 3d zone, which is a conduction zone for the transition metals. This hypothesis was confirmed by the results obtained on semiconducting glass containing scandium oxide for which the 3d levels also form a broad 3d zone.

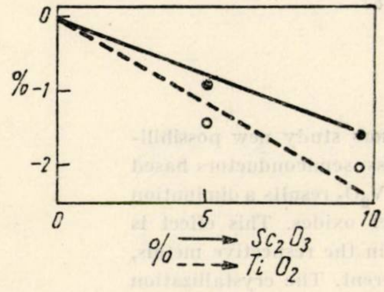


Fig. 1. — Variation of the resistivity ($\Delta\rho$ in %) of 20 % As_2O_3 + 80 % V_2O_5 glass, function of the concentration of the third component (Sc_2O_3, TiO_2) added instead of V_2O_5.

In figure 1 one presents the variation, in percentage, of the resistivity of glass having 80% V_2O_5 and 20% As_2O_3 into which increasing quantities of TiO_2 and Sc_2O_3 have been introduced instead of V_2O_5. The evident decrease of resistivity, more marked in the case of TiO_2 glass is to be seen.

Based on data obtained by means of magnetic spin resonance it has been inferred [12] that in some vanadium compounds there are electrons which are not directly bound to any nucleus and have the characteristic mobility of the electrons forming metallic bonds. If the existence of such electrons could be proved in the case of titanium and scandium compounds as well as in the case of compounds of vanadium with titanium and scandium, then the high conductivity of glass containing oxides of transition metals 3d could be explained both by the mechanism suggested by Verwey and by the movement of these "free" electrons in the 3d zone. The backing of such a hypothesis requires certainly new experimental data on the energetic state of the electrons in these compounds.

[9] L. A. Grechianik, N. V. Petrovykh and V. E. Parkechenko, *Fiz. Tverdogo Tela*, **2**, 2131 (1960).

[10] A. I. Gubanov, "Kvanto-elektronnaia teoria amorfnykh poluprovodnikov", Moskow, 1963.

[11] F. J. Morin, "Poluprovodniki", Izd. inos. lit., Moscow, 1962, p. 526.

[12] J. Gendell, R. U. Cots and M. J. Sienko, *J. Chim. phys.*, **37**, 220 (1962).

It may be presumed that some other oxides of the metals with 3d electrons included beside V_2O_5 could have effects similar to those caused by TiO_2 and Sc_2O_3 and leading to the reduction of the resistivity of these types of glass.

B. HEAT-TREATMENT OF GLASS BASED ON V_2O_5

In our papers [1,7] the strong tendency towards crystallization of some glass of the ternary system $V_2O_5-As_2O_3-P_2O_5$ as well as the markedly smaller resistivity of the crystallized samples against the vitreous ones has been drawn upon. These results have suggested the possibility of obtaining thermistors with reduced values of resistivity and which could be controlled by the heat-treatment of the glass. The idea has been confirmed later by Hamblen, Weidel and Blair [13] (Oct. 1963).

The authors of the present paper have studied particularly the crystallization of certain binary and ternary glass types, chosen among those studied in former papers. [2] The results obtained with glass types having the composition : 90% V_2O_5 + 10% P_2O_5 and 80% V_2O_5 + 15% As_2O_3 + 5% TiO_2 are presented hereafter.

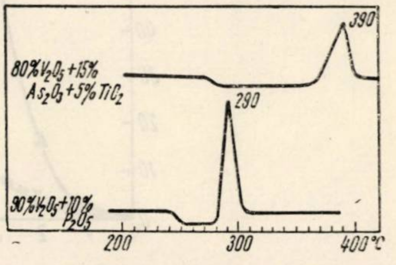


Fig. 2. — Thermograms of the studied semiconductor types of glass.

The binary glass is placed very near to the composition with a maximum V_2O_5 content, which still may be obtained in a vitreous state, whereas the ternary glass is more stable and has satisfactory technological properties as well as a reduced resistivity. The first indications on the crystallization have been obtained by means of the differential thermal analysis. The possibilities of this method applied to the study of glass crystallization have been shown in a former paper. [14] The thermograms are given in figure 2. The binary glass crystallizes at a low temperature (290°) freeing rapidly a large quantity of heat. The endothermic effect, showing the structural changes of the glass, ranges over only 40° (from 240 to 280°). The ternary glass crystallizes at a higher temperature (390°) and structural changes ranges over 90° (from 270 to 360°).

Taking into account the fact that the different glass types have been obtained from *p.a.* quality oxides, and that no impurities have been included, it results that the crystallization process starts with a homogeneous nucleation. The high tendency towards crystallization shown by strong exothermic effects can be understood considering the structure of the liquid from which the glass is formed by sudden cooling. The molten vanadium pentoxide is a Frenkel type liquid [15] with a high concentration of defects (holes) which gives it a high mobility. The small quantities of As_2O_3 added (10—15%), though strongly influencing the properties of the melt, and allowing the obtention of the glass by a rapid cooling, do not reduce sufficiently the concentration of the defects in as much as to slow down markedly the crystallization.

---

[13] D. P. Hamblen, R. A. Weidel and G. E. Blair, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **46**, 499 (1963).

[14] S. Solacolu and P. Baltă, *Rev. Chim.* (*București*), **18**, 208 (1967).

[15] W. A. Weyl and E. C. Marboe, "The Constitution of Glasses — A Dynamic Interpretation", vol. 2, New York, John Wiley, 1964.

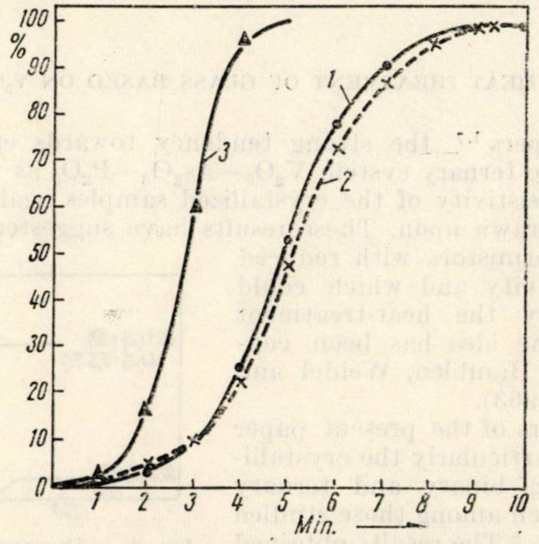


Fig. 3. — Crystallization rate of types of glass expressed in the variation of the surface included between the exothermic curve and the basis line (% on the ordinate) function of time.

1, 2 — Crystallization of 90% V_2O_5 + 10% P_2O_5 glass at 280°;
3 — Crystallization of 80% V_2O_5+15% As_2O_3+5% TiO_2 glass at 360°.

The kinetics of the crystallization process has been shown by recording the exothermic effect of the isothermal crystallization of the glass, method based on the principle described in paper [16] where it was applied to the study of the crystallization of organic polymers.

The kinetic curves obtained at temperatures corresponding to the beginning of the exothermic effect on the thermograms, are presented in figure 3.

They result from representation of the percentage variation as a function of time of the surface enclosed between the curve of the exothermic effect of isothermal crystallization and the basis line. The reproducibility, as resulting from the comparison of curves 1 and 2, obtained on the same glass, is satisfactory. The kinetic curves make obvious the very high rate of the crystallization process even at the temperature corresponding to the beginning of the exothermic effect seen on the thermogram. In the case of binary glass, the crystallization of a sample at optimum temperature has been followed visually. The glass sample splits and crumbles owing to the growth of the crystals, at a rate easily followed with the naked eye. Taking into account that this type of glass melts at above 550° it is evident that the crystallization process takes place in the conditions of a very strong undercooling and, in accordance with Hillig's views, [17,18] this process is controlled by the mass transfer and therefore by diffusion, according to the relation :

---

[16] JEN CHIU, *Analyt. Chem.*, **36**, 2058 (1964).

$$U = d\,\frac{3fD}{d^2}$$

In order to show the effect of the structural transformation on the resistivity — one of the essential qualities of semiconductors — a series of vitreous samples of the binary composition studied, having practically equal initial resistivities, have been heat-treated at different temperatures. Generally these temperatures have been taken below the temperature of the exothermic effect in order to avoid the destruction of the sample by violent crystallization and to be able to control the process by time.

The influence of the temperature of the thermic treatment thus shown (the time being constant and equal to 1 hour) is presented in figure 4.

It is interesting to notice that the decrease in the resistivity becomes marked only at temperatures corresponding to the endothermic effect on the thermogram.

In figure 5 the influence of the isothermal treatment time on the resistivity of the samples is shown.

As a function of temperature an equilibrium value is reached sooner (at high temperature) or later. The decrease in the resistivity is of more than one order of magnitude.

One can deduce that the structural changes in this range of temperatures, in which the viscosity is small enough, have as a final point the ordering of the vitreous structures. But it takes place in a time interval several times longer than in the case of the temperatures corresponding

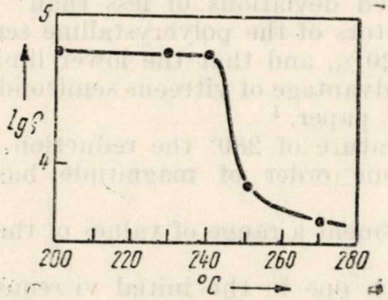


Fig. 4. — Variation of the resistivity of samples having 90 % $V_2O_5 + 10\,\%\ P_2O_5$ after treatment for one hour at different temperatures.

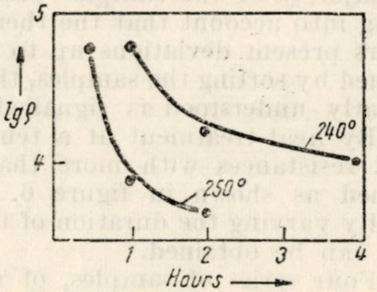


Fig. 5. — Variation of resistivities of samples having 90 % $V_2O_5 + 10\,\%$ P_2O_5 function of heat-treatment-time.

---

[17] W. B. Hillig, "Kinetics of High-Temperature Processes", New York, J. Wiley — Chappman Hall, 1959, p. 127.

[18] P. Baltă, "Tehnologia sticlei", Ed. did. ped., Bucharest, 1967, p. 33.

to the exothermic effect. The optimum temperatures are very near to the temperature at which the endothermic effect begin. Using higher temperatures does not bring any marked advantage.

These results lead to the conclusion that by modifying the structure of semiconducting glass the resistivity can be noticeably diminished and that this decrease can be controlled by means of heat-treatment.

C. THERMISTORS OF SEMICONDUCTING GLASSES

In order to be used as thermistors, semiconducting glass must be formed in a convenient shape to which the terminals needed for the connection to the utilisation circuit should be attached. The simplest way of shaping thermistors into "pearl form" is the sinking into the melt of two metallic wires maintained parallely at a small distance from one another. If the temperature i.e. the viscosity of the melt, is well chosen, a quantity of melt cooling rapidly holds on the end of the wires, forming the needed pearl. The method has been tried in laboratory, as we had not the possibility of mechanising it, no satisfactory reproducibility has been obtained. As a result the thermistors have been formed by casting into graphit molds supplied with the necessary devices to maintain the wires in a well determined position. Samples of a lenticular form with a 8 mm diameter and a thickness of approximately 3 mm have been obtained, and 0.2 mm copper terminals that presented a good adhesivity and did not cause the fissuring of the glass during the annealing, cooling and heat-treatment, have been used. From a ternary melt of the above shown composition a series of 15 samples have been obtained and employed to establish the reproducibility. It has been noticed that the maximum deviation (found in two samples) did not rise above $\pm 5\%$; the majority of the samples presented deviations of less than $\pm 2\%$. Taking into account that the thermistors of the polycrystalline semiconductors present deviations up to $\pm 20\%$, and that the lower limits are obtained by sorting the samples, the advantage of vitreous semiconductors is clearly understood as signalled in paper. [1]

By heat-treatment at a temperature of 280° the reduction of the initial resistances with more than one order of magnitude has been obtained as shown in figure 6.

By varying the duration of treatment a range of values of the resistance can be obtained.

Four series of samples, of which one in the initial vitreous state and three heat-treated with different treatment times have been obtained. The influence of thermic treatments on two specific properties of thermistors, namely the variation of the resistance with temperature and the curve voltage-current, have been studied on these series.

In figure 7 the variation of resistance with temperature in the form of some $\lg R - 1.10^{3}/T$ curves is presented. The curves prove the possibility of applying the relation $R_T = R_0 \cdot e^{\frac{\Delta E}{KT}}$. The line corresponding to the vitreous sample does not show any inflection. The activation energy is relatively high 0.61 eV, and the temperature coefficient $- 4\%/°$.

In the samples heat-treated the existence of an inflection is noticed which, as it is known, shows the existence of the contribution of impurities besides that of the intrinsic conductivity. In the case of these samples it is probable that the small quantity of TiO_2 included in the composition, or the V_2O_4 formed by the partial dissociation of the V_2O_5 at high temperatures act as impurities in the crystalline semiconductors. In our working conditions V_2O_4 does not exceed 3–5%. These results confirm once more that the vitreous semiconductors are not influenced by the cationic impurities. As regards the anionic impurities, in paper [2] some experimental data have been presented, and at the present time more are added, which seem to prove that the influence on the semiconductor properties of a V_2O_5 basis glass is noticeable even in contents below 0.5%.

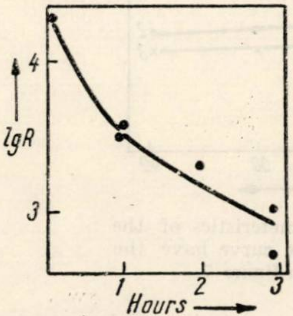


Fig. 6. — Resistance variation of thermistors of 80% V_2O_5 + 15% As_2O_3 + 5% TiO_2 glass, function of heat-treatment at 280°.

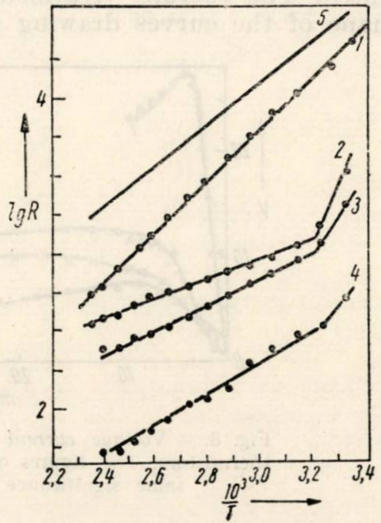


Fig. 7. — Resistance variation of thermistors with temperature and heat-treatments applied :

1 – vitreous thermistor thermically untreated,
2 – thermistor treated for one hour at 280°;
2 – Thermistor treated for two hours at 280°;
4 – Thermistor treated for three hours at 280°;
5 – Industrial polycrystalline thermistor of MMT-1 type, of 33 K Ω.

The curves 2, 3, 4 (fig. 7) show that when the energy fields of the network take an ordered character through thermic treatment, the influence of the impurities which in glass was blurred away because of the non-periodical variation of the disordered networks field, can be seen again.

The activation energy, respectively the temperature coefficient decreased along the decrease of the resistance value as a consequence of the thermic treatment. The lowest value of the temperature coefficient is − 1.7%/° in the case of the sample heat-treated for 1 hour. The resistance can be lowered by nearly two orders of magnitude, from 24,000 Ω to 550 Ω through a thermic treatment.

Figure 7 shows for comparison the variation of the resistance with the temperature in a thermistor of MMT-1 type with the resistance at 20° equal to 33 KΩ.[19]

In figure 8 the voltage-current characteristics of the samples studied are presented. The thermic treatment applied has a marked influence on the shape of the curves drawing upon the possibility of controlling them in this way. The form of the curves shows that this type of thermistors can be used for schemes measuring the temperature, the signalling and the stabilization of the tension.

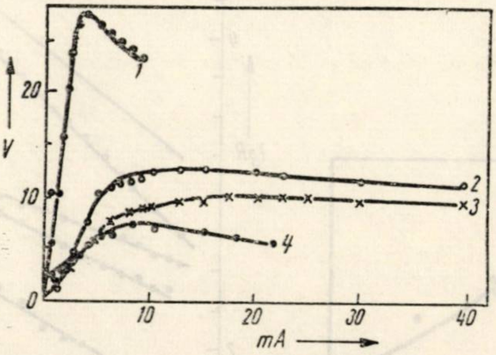


Fig. 8. — Voltage *current* characteristics of the thermistors. The figures on the curve have the same significance as in figure 7.

D. CONCLUSION

— By presenting the above-mentioned results the importance of introducing some oxides of transition metals as TiO_2 and Sc_2O_3 in semiconducting glass based on V_2O_5, and whose effect is the decrease of resistivity have been rendered evident.

— The crystallization of certain types of glass with a V_2O_5 basis has been studied by means of the differential thermal and isothermal analysis. By using the last method we were able to follow the kinetics of the crystallization process. Through heat-treatment of some samples at temperatures near to, or comprised in the field of the endothermic effect the marked decrease of the resistivity has been obtained.

— Thermistors not far, in shape and dimension, from the polycrystalline industrial ones have been obtained. It has been shown that the values of resistance, the value of the temperature coefficient and the voltage-current characteristics can be influenced by a thermic treatment. The properties of the thermistors obtained can be compared to those of the industrial polycrystalline thermistors and they have the possibility of being used to the same purpose.

---

[19] I. F. Voloshin, A. S. Kasperovich and A. G. Sashkov, "Poluprovodnikovye termosoprotivlenia", Minsk, Izd. Akad. Nauk B.S.S.R., 1959, p. 33.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1443–1448 (1967)

LA CHIMIE DU SYSTÈME COBALT-CYAN-TRIÉTHYLÈNETÉTRAMINE

R. RIPAN et A. FĂRCAŞ

Institut de Chimie de l'Académie, Filiale de Cluj, str. Donath, 59–65

Reçu le 3 juillet 1967

On a étudié les solutions contenant du Co^{2+}, du CN^- et de la triéthylènetétramine (trien), en atmosphère inerte et aussi en présence de l'air. Dans ce système on a mis en évidence les complexes suivants : $[Co_2^{II}(CN)_8\ (trien)]^{4-}$, [1] $[Co^{II}(CN)_2\,trien]$, $[Co^{III}(CN)_6]_4[Co_2^{II}trien_3]_3 \cdot 5H_2O$, respectivement $[Co^{III}(CN)_2trien]\ (OH)$, et $[Co_2^{III}(CN)_2trien_2O_2](OH)_2$. Le dernier, traité par HCl ou HNO_3, conduit à l'ion $[Co^{III}CNtrien(OH)]^+$.

Dans nos travaux antérieurs nous avons étudié les espèces complexes qui se forment par la dissolution du cyanure de cobalt en présence des diverses amines : éthylènediamine, propylènediamine, diéthylènetriamine.[2,3] Dans le présent travail, nous donnons les résultats des études avec une autre amine : la triéthylènetétramine.

Les solutions obtenues par le mélange, dans une atmosphère inerte, des solutions de $CoCl_2$ et de KCN au rapport molaire $CN/Co<5$, avec la triéthylènetétramine, conduisent à des systèmes homogènes, verts foncés. Leur propriété essentielle est l'activation de la molécule d'hydrogène. Le complexe qui est responsable pour cette propriété $[Co_2^{II}(CN)_8trien]^{4-}$, a été déjà décrit.[1] L'étude de tous les autres composés présents en équilibre, mais inactifs du point de vue catalytique, a constitué l'un des buts de nos recherches. Un autre but a été d'isoler et d'étudier les complexes qui se forment en présence de l'air, les cyano-amino-cobaltates constituant une nouvelle classe, encore peu étudiée.

Les solutions ont été étudiées au moyen de la spectrophotométrie. Les substances que nous avons réussi à isoler à l'état cristallin ont été analysées par voie chimique et fonctionnelle (spectres en IR) ; de même, on a mesuré leur susceptibilité magnétique et, où il a été nécessaire, on a effectué des réactions de substitution avec l'ortho-phénanthroline, afin d'élucider certains problèmes de constitution.

---

[1] O. PIRINGER, A. FĂRCAŞ et U. LUCA, « Proceedings of the Congress of Coordination Chemistry », St. Moritz, 1966, p. 202.

[2] R. RIPAN, A. FĂRCAŞ et O. PIRINGER, *Z. anorg. allg. Chem.*, **346**, 211 (1966).

[3] R. RIPAN, A. FĂRCAŞ et O. PIRINGER (sous presse).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Synthèse du $[Co^{III}(CN)_6]_4[Co_2^{II}trien_3]_3.5H_2O$. On mélange 3 ml de $CoCl_2$ 2M, 10 ml de KCN 2M et 2 ml de trien dans un appareillage spécialement adapté pour les travaux *dans une atmosphère inerte.*[4] On agite jusqu'à ce que le mélange devient limpide. Puis on fait concentrer la solution jusqu'à ce que le volume diminue à 1/4. Après quelques heures il se sépare des cristaux roses, qu'on décante et on lave avec de l'eau, de l'alcool éthylique absolu et de l'éther éthylique. La substance est partiellement soluble dans l'eau et l'alcool, mais elle est insoluble dans l'éther.

Analyse *calculé* : Co 21,75 ; C 34,50 ; N 30,95 ; H 7,07%
trouvé : Co 21,0 ; C 34,3 ; N 30,0 ; H 7,0%
μ_{eff} = 3,72 M.B.

Synthèse du $[Co^{III}(CN)_2 trien](OH)$. On mélange 3 ml de $CoCl_2$ 2M, 10 ml de KCN 2M et 2 ml de trien, *en présence de l'air*. Puis, à la solution concentrée au bain-marie, jusqu'à proximité du séchage, on ajoute de l'alcool éthylique. Les cristaux qui se séparent se lavent avec de l'alcool éthylique absolu et de l'éther éthylique. La substance est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther éthylique.

Analyse *calculé* : Co 21,53 ; C 35,03 ; N 30,65 ; H 6,99%
trouvé : Co 21,2 ; C 34,7 ; N 30,3 ; H 6,3 %

Synthèse du $[Co_2^{III}(CN)_2 trien_2O_2](OH)_2$. Le mélange, en présence de l'air, des solutions diluées (c < 0,3 M) contenant du $CoCl_2$, du KCN et du trien dans le rapport 1 : 1 : 2 dépose des cristaux rouge-noir, insolubles dans l'eau, l'alcool éthylique et l'éther éthylique.

Analyse *calculé* : Co 21,58 ; C 30,79 ; N 25,64 ; H 7,38%
trouvé : Co 21,1 ; C 30,0 ; N 25,0 ; H 6,6 %

Ce complexe traité par des acides minéraux (HCl,HNO_3) dégage de l'oxygène. Les solutions concentrées traitées avec de l'alcool éthylique déposent les complexes suivants : $[Co^{III}CN\ trienOH]Cl$, respectivement $[Co^{III}CN\ trien\ OH](NO_3)$.

Analyse $[Co^{III}CN\ trien\ OH]Cl$:
calculé : Co 20,88 ; C 29,73 ; N 24,77 ; H 6,77 ; Cl 12,2 %
trouvé : Co 21,0 ; C 29,2 ; N 23,2 ; H 6,1 ; Cl 12,5 %

Analyse $[Co^{III}CN\ trien\ OH](NO_3)$
calculé : Co 19,03 ; C 27,42 ; N 27,42 ; H 6,18%
trouvé : Co 18,8 ; C 27,1 ; N 27,0 ; H 6,2 %

Synthèse du $[Co^{III}(CN)_6]_2[Co^{II}\ phén_3]_3.\ 10H_2O$. À une solution de $[Co^{III}(CN)_6]_4[Co_2^{II}trien_3]_3$ $5H_2O$, on ajoute, à l'ébullition, une solution alcoolique d'*ortho*-phénanthroline, la quantité de l'*o*-phénanthroline étant en excès. Après le refroidissement de la solution, il se sépare un complexe jaune, cristallin, que l'on lave avec de l'eau, de l'alcool éthylique et de l'éther éthylique.

Analyse *calculé* : Co 12,25 ; C 59,80 ; N 17,45 ; H 3,82%
trouvé : Co 12,0 ; C 59,6 ; N 17,1 ; H 4,0 %
μ_{eff} = 3,66 M.B.

Autres déterminations. Les déterminations spectrophotométriques ont été exécutées avec un Spectrophotomètre Beckmann, dans la région de 210—1 000 mμ, avec des cuvettes de 0,5 cm de largeur. La concentration du cobalt était de 6.10^{-3}M pour UV et de 6.10^{-2}M pour le domaine visible du spectre.

Les spectres de vibration (infrarouge) des complexes cristallins ont été exécutés entre 400 et 3 600 cm^{-1} à l'aide d'un Spectrographe Carl Zeiss-Jena, par la technique de la pastille de KBr. L'identification des bandes a été faite en comparaison des données décrites par la littérature [5] ; elles sont données au tableau 1.

---

[4] S. Herzog et J. Dehnert, *Z. Chem.*, **4**, 1 (1964).
[5] D. A. Buckingham et D. Jones, *Inorg. Chem.*, **4**, 10 1387 (1965).

Les mesures de l'activité catalytique ont été présentées dans un autre travail.[1]

La susceptibilité paramagnétique a été mesurée en employant la méthode de Faraday, le calibrage étant fait avec du Hg $[Co(SCN)_4]$, à 25°.

Tableau 1

Les spectres en infrarouge (cm^{-1})

	$[Co^{III}(CN)_6]_4[Co_2^{II}trien_3]_35H_2O$.	$[Co_2(CN)_2trien_2O_2](OH)_2$	$[Co(CN)_2trien]OH$
Co–C	415, 515, 560	418, 530, 560	410, 505, 520
Co–N	443	490, 575	432, 460, 475, 490, 600
CN	2090, 2122	2112, 2120, 2132	2130
H_2O	1650, 3400–3600	1640, 3400–3600	1650, 3400–3600
NH_2	835, 960, 992	750, 800, 825, 842	720, 760, 780, 830, 840
	1070	1000, 1012, 1078, 1104	1000, 1015, 1080, 1100
	1115, 1130, 1178, 1188	1145, 1175	1120, 1160, 1180
		1306, 1326	1310
	1530, 1560, 1605	1560, 1605	1595, 1628
	3240–3285, 3330	3140, 3190, 3220–3320	3120–3240, 3310
CH_2	888	875, 885, 900, 918, 935	880, 930
	1030	1040, 1058	1040, 1060
	1230, 1260, 1290	1230, 1260, 1278, 1281	1205, 1225, 1270, 1285
	1370, 1390	1363, 1390, 1410	1350, 1390
	1470, 1475	1430, 1472, 1490	1465
	2880, 2930–2960	2880–2990	2910–2980

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les mesures spectrophotométriques en UV (fig. 1) et dans la région visible du spectre (fig. 2) nous ont conduits à l'hypothèse de l'existence dans les solutions $10^{-3}M - 10^{-2}M$ des composés dans lesquels le rapport CN/Co est 4 (les maximums du 278, 300 et 970 mμ), ou 2 (dans le cas des maximums du 580, 630 mμ), ou enfin 1 (436 mμ).

Dans les systèmes décrits auparavant,[1,2] contenant du $CoCl_2$, du KCN et de l'éthylènediamine, de la propylènediamine ou de la diéthylènetriamine, les maximums de l'activité catalytique correspondaient au rapport CN/Co = 4. Dans le cas du système avec de la triéthylènetétramine, le maximum de l'activité catalytique se trouve au rapport CN/Co = 3 (fig. 3). Nous avons expliqué la modification du maximum d'activité de 4 à 3 par l'existence d'un équilibre entre les deux formes : le $[Co_2^{II}(CN)_8\,trien]^{4-}$ actif,[1] et le $[Co^{II}(CN)_2\,trien]$ inactif, dans lesquels les rapports CN/Co sont 4 : 1, respectivement 2 : 1, toutes les deux étant mises en évidence par la spectrophotométrie.

D'autre part, la réactivité des solutions contenant du $CoCl_2$, du KCN et du trien en atmosphère inerte se manifeste non seulement par leur capacité d'activer la molécule d'hydrogène, mais aussi par la réduction de l'hydrogène de l'eau dans la réaction de vieillissement, qui est accompagnée par le dégagement d'hydrogène après la réaction :

$$[Co_2^{II}(CN)_8trien]^{4-} + H_2O \rightarrow [Co^{II}(CN)_2trien](OH) + [Co^{III}(CN)_6]^3 + 1/2H_2. \quad (1)$$

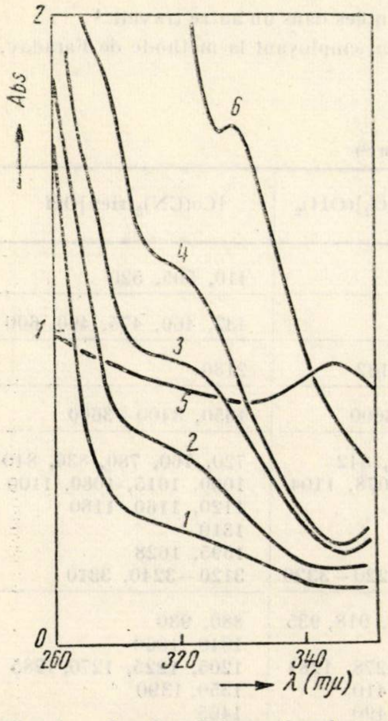


Fig. 1. — Courbes d'absorption des solutions contenant du Co^{2+}, du CN^- et du trien, en absence de l'air, en UV.

1. 1 Co: 1 CN : 1 trien ;. Co:2, CN : 1 trien ; *3.* 1 Co: 3 CN ; 1 trien ; *4.* 1 Co : 4 CN :0,5 trien ; *5.* 1 Co : 2 trien ; *6.* 1 Co : 6 CN ; $C_{Co}=6.10^{-3}$M.

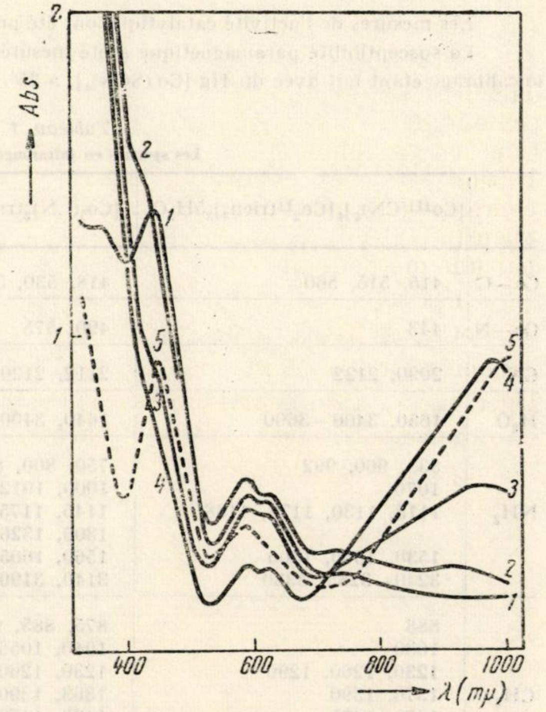


Fig. 2. — Courbes d'absorption dans le domaine visible du spectre des solutions contenant du Co^{2+}, du CN^- et du trien, en absence de l'air.

*1,*1Co : 1 CN : 1 trien ; *2.* 1 Co : 2 CN : 1 trien ; *3* 1 Co : 3 CN, 1trien ; *4,*1 Co : 4 CN : 0,5 trien ; *5,*1 Co : 2 trien ; $C_{Co}=6.10^{-2}$M.

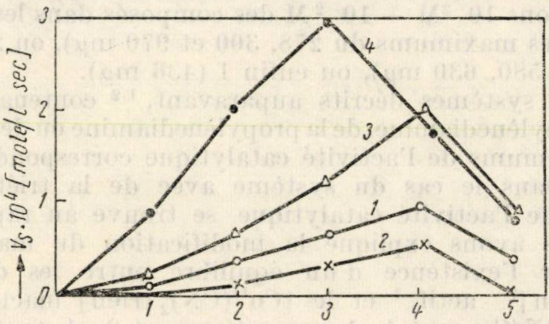


Fig. 3. — Variation de la vitesse d'échange isotopique, en mole/l sec, en fonction du rapport CN/Co.

1. en ; *2.* pn ; *3,* dien ; *4.* trien.

Les deux complexes ont été séparés par la différence de solubilité dans l'alcool éthylique, le complexe $[Co^{III}(CN)_2$ trien] (OH) jaune étant le plus soluble. Cette réaction se produit seulement en solutions diluées.

En solutions plus concentrées ($c > 0{,}1$ M), il se sépare le complexe $[Co^{III}(CN)_6]_4[Co_2^{II}(trien)_3]_3$, inactif. Ce comportement est mis en évidence dans le diagramme représentant le pourcentage de H_2 dégagé, ou le pourcentage de Co^{III} formé d'après l'équation (1), en fonction de la concentration totale du cobalt (fig. 4). Le complexe déjà mentionné $[Co^{III}(CN)_2 trien](OH)$ a été synthétisé aussi par une méthode directe.

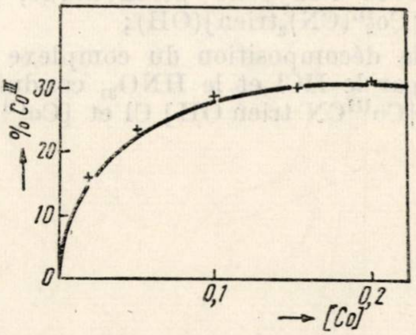


Fig. 4. — Variation de la quantité de Co^{III} formée au cours de la réaction de vieillissement, en fonction de la concentration totale de Co (mole/l).

Les solutions vertes contenant du $CoCl_2$, du KCN et du trien, aux rapports $CN/Co < 5$ et trien dans un léger excès, absorbent l'oxygène de l'air, devenant rouges, d'où se sépare le complexe $[Co_2^{III}(CN)_2trien_2O_2](OH)_2$ (probablement μ-peroxy). Ce comportement justifie l'hypothèse sur l'existence, dans les solutions anaérobes, d'un complexe dans lequel CN^- et Co^{2+} sont en rapport 1 : 1, à côté d'autres composants, en équilibre. La séparation du complexe avec du $CN/Co = 1$, de même que celle du complexe $[Co_2^{II}(CN)_3 trien]^{4-}$ et celle du complexe avec du $CN/Co = 2$ le dernier pouvant être formulé comme $[Co^{II}(CN)_2 trien]$, tous avec du Co^{2+}, ont été impossible a être effectuées, malgré les diverses méthodes essayées.

Pour prouver la formule $[Co^{III}(CN)_6]_4 [Co_2^{II} trien_3]_3$, attribuée au complexe rose, nous avons remplacé la molécule de trien par l'*ortho*-phénanthroline ; le résultat obtenu a été le complexe $[Co^{III}(CN)_6]_2 [Cophén_3]_3 \cdot 10H_2O$. Cette formule a été attribuée après la séparation du $[Co(CN)_6]^{3-}$ d'avec le $[Cophén_3]^{2+}$ sur une résine cationique ; le dernier a été retenu par la résine, le premier a été isolé à l'état pur, de la solution.

CONCLUSIONS

Les systèmes homogènes obtenus par le mélange d'une solution de $CoCl_2$, de KCN, et de trien, aux rapports molaires 1 Co : 1—4 CN : 1—2 trien, contiennent dans une atmosphère inerte des complexes, dans lesquels le cobalt et le cyan sont en rapports 1 : 1, 1 : 2 et 1 : 4, parmi lesquels le complexe $[Co_2^{II}(CN)_3trien]^{4-}$ est catalytiquement actif pour la réaction d'échange isotopique : $HDO + H_2 \rightleftharpoons H_2O + HD$;

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1443–1448 (1967)

la réaction deviellissement en absence del'air conduit à $[Co^{III}(CN)_2trien](OH)$, quand elle est dirigée en solutions diluées, mais à $[Co^{III}(CN)_6]_4[Co_2^{II}trien_3]_3$, quand elle est dirigée en solutions de concentrations plus élevées, $(c > 0{,}1\ M)$;

en présence de l'air il se forme le complexe $[Co_2^{III}(CN)_2\ trien_2O_2]\ (OH)_2$ avec l'oxygène peroxydique, probablement en pont, et le complexe $[Co_2^{III}(CN)_2trien](OH)$;

la décomposition du complexe peroxydique $[Co_2^{III}(CN)_2\ trien_2O_2](OH)_2$ par le HCl et le HNO_3, conduit aux produits suivants : $[Co^{III}CN\ trien\ OH]\ Cl$ et $[Co^{III}CN\ trien\ OH]\ (NO_3)$.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1449–1457 (1967)

LA SYNTHÈSE DE LA ZÉOLITE DE SODIUM DE TYPE A, EN PRÉSENCE DES COMPOSÉS ORGANIQUES BIPOLAIRES – SELS SODIQUES DES AMINOACIDES

Ş. SOLACOLU, R. DINESCU, M. ZAHARESCU et M. MERCHEŞ

Centre de Recherche de Chimie Inorganique de l'Académie, Bucarest, str. Polizu, 1

Reçu le 23 juin 1967

La présente étude a le but de mettre en évidence l'influence que l'addition de certains aminoacides manifeste sur les conditions de la synthèse de la zéolite de sodium de type A. Les résultats sont discutés en comparaison de ceux obtenus en ajoutant des sels sodiques des acides aliphatiques de C_1-C_4 et de l'acide benzoïque et des substances organiques contenant des groupes fonctionnels à azote. On remarque que les composés étudiés ne conduisent pas à un changement de la composition chimique et de la structure de la zéolite, mais produisent des modifications des dimensions des cristaux, des propriétés thermo-analytiques et de la capacité d'absorption. L'addition de 10% de sels sodiques de certains acides organiques ainsi que de leurs dérivés aminés détermine l'obtention de cristaux de zéolite de dimensions plus grandes (jusqu'à 13 μm), et de capacités d'absorption convenables, présentant d'intérêt pratique.

Il est connu que la présence des agents tensio-actifs et, en général, des substances polaires, dans les solutions mères, où ont lieu des cristallisations, modifie l'évolution des phénomènes. Dans un ouvrage antérieur [1] on a étudié l'influence manifestée par ce type de composés sur le processus de cristallisation, la structure et les propriétés de la zéolite de sodium de type A, ayant des pores de 4 Å. La sélection de ces composés a été effectuée en tenant compte de la dimension des molécules, de leur configuration stérique et de leur affinité pour la surface des minéraux silicates. [2,4] Ces composés sont : les sels sodiques des acides aliphatiques de C_1-C_4 et de l'acide benzoïque, ainsi que certains composés ayant des groupes fonctionnels à azote (diméthylamine, butylamine, éthylènediamine, hexaméthylènetétramine, urée).

---

[1] S. SOLACOLU, R. DINESCU, M. ZAHARESCU et M. MERCHES, Communication présentée au XXXVIe Congrès International de Chimie Industrielle, sept. 1966, Bruxelles.

[2] W. EITEL, « Silicate Science », vol. 1, Academic Press, New York—Londres, 1964, p. 544.

[3] D. WHITE et C. T. COWAN, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **59**, 1 (1960).

[4] J. J. FRIPIAT, *Proc. Natl. Conf. Clays Clay Minerals*, **1964**, 327.

La présente étude reprend en amplifiant les recherches antérieures, en vue d'examiner l'action manifestée sur les conditions de la formation et de la cristallisation de la zéolite de sodium de type A par les composés contenant les deux groupes fonctionnels, étudiés auparavant, greffés sur la même chaîne : les aminoacides. Les composés étudiés ont été les aminoacides à chaîne linéaire (β-alanine) et à structure cyclique (les acides *ortho-* et *para*-aminobenzoïques), introduits en proportion de 10%, par rapport à la quantité théorique de zéolite.

MÉTHODE DE TRAVAIL

Les synthèses ont été effectuées à partir de silicate de sodium, à densité de 1,12 g/cm^3, d'aluminate de sodium, à densité de 1,76 g/cm^3 et des composés organiques chimiquement purs, dissous dans la solution de silicate de sodium.

L'excès d'alcalinité de la solution initiale, par rapport à la teneur en Na_2O de la zéolite $Na_2O.Al_2O_3.\ 2SiO_2.nH_2O$, a été de 140%. Cela a permis de déduire la composition de la solution initiale, dans laquelle a été effectuée la cristallisation ; elle est présentée au tableau 1. Les synthèses ont été réalisées en mélangeant, à la température ordinaire, les composés initiaux, ayant la concentration indiquée ci-dessus et en agitant ensuite continuellement le mélange obtenu, pendant une demi-heure. La cristallisation de l'alumino-silicate de sodium précipité a été réalisée dans des récipients en acier inoxydable, hermétiquement fermés, à la température de 90±1°, pendant 24 heures.

Les échantillons obtenus après la cristallisation ont été lavés jusqu'au pH = 9,5 et jusqu'à l'absence des composés organiques ; ensuite ils ont été séchés à l'air pendant 2—3 jours. L'identification des produits obtenus a été effectuée par des déterminations chimiques, microscopiques, de rayons X sur péllicule, par l'analyse thermique et par l'absorption. La capacité d'absorption a été déterminée avec des échantillons de zéolite, activés à 350°, pendant 4 heures, l'absorption étant effectuée de manière statique, en phase liquide, d'un mélange de toluène et de 5% d'alcool éthylique, respectivement de *n*-hexane. La composition du liquide à été établie par réfractométrie.

RÉSULTATS

1. *Les équilibres de phase à la synthèse des zéolites de sodium de type A, en présence des aminoacides*

La composition de la zéolite de sodium étudiée est donnée sur le diagramme quaternaire $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ [5] dans le domaine de formation des zéolites de type A, pour un rapport molaire $SiO_2/Al_2O_3 = 2$. En tenant compte de la présence, en quantités importantes, des aminoacides (représentés par le symbole AM), il est indiqué de considérer que la solution initiale fait partie du système polynaire $AM-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$,

Les aminoacides contiennent, dans les solutions fortement alcalines, des radicaux anioniquement actifs résultés de la saponification du groupe carbonyle, le groupe $-NH_2$ ne pouvant pas manifester dans ces conditions un caractère ionique.

---

[5] S. P. Jdanov, N. N. Samuelevitch et E. N. Egorova, « Tzeolity, ikh sintez, svoistva i priminenie », Izdat. Akademii Nauk S.S.S.R., Moscou, 1965, p. 129.

Des considérations énergétiques et structurales font apprécier que ces composés, ainsi que ceux étudiés auparavant, ne participent pas à la réaction, en qualité de formateurs de réseau. Ainsi, les liaisons silicatiques (ayant un caractère intermédiaire entre les liaisons ioniques et covalentes), dont l'intensité, appréciée à quelque 100 kcal, dépasse sensiblement celle des liaisons théoriquement possibles entre les tétraèdres $[SiO_4]^{4-}$ ou $[AlO_4]^{5-}$ et les substances organiques polaires, seront préférées à ces dernières.

Par conséquent, la modification de la composition chimique des zéolites obtenues en présence des composés organiques du type mentionné n'est pas probable. Dans cette situation, les radicaux organiques polaires pourront se lier au squelette alumino-silicatique seulement par les valences résiduelles que celui-ci manifeste à l'intérieur des canaux ou à sa surface, modifiant ainsi ses propriétés superficielles et d'activité capilaire.

La rétention de certaines amines linéaires et aromatiques par la montmorillonite, par exemple, est appréciée par White et Cowan [3] comme une absorption chimique dans laquelle interviennent aussi des forces Van der Waals.

La composition chimique de la solution mère et de la zéolite sans additions est indiquée au tableau 1. La faible teneur en SiO_2 et Al_2O_3 de la solution mère (0,21%, respectivement 0,13%) indique une précipitation quantitative de la zéolite.

Tableau 1

Composition de la solution initiale, de la solution mère et de la zéolite de sodium de type A

Composés	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Na_2O %	H_2O %
Solution initiale	4,50	3,80	5,55	86,20
Solution mère	0,21	0,13	2,95	96,71
Cristaux de zéolite	34,80	26,80	16,40	22,00

La formule calculée à partir de ces résultats :

$$Na_2O.\ Al_2O_3.\ 2{,}20\ SiO_2.4{,}66\ H_2O$$

correspond à la zéolite de sodium de type A. [6,7]

La composition chimique des zéolites obtenues en présence des composés organiques ne diffère pas sensiblement de celle de la zéolite de sodium de type A sans additions. Ce fait démontre que ces substances ne modifient pas le réseau caractéristique de cette zéolite et confirme les considérations théoriques susmentionnées. On met ainsi en évidence le fait que, dans la section isotherme de 90° du système à cinq composants mentionné, la solution initiale maintient sa position analogue à celle du système quaternaire $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ notamment dans le volume de cristallisation primaire de la zéolite de type A.

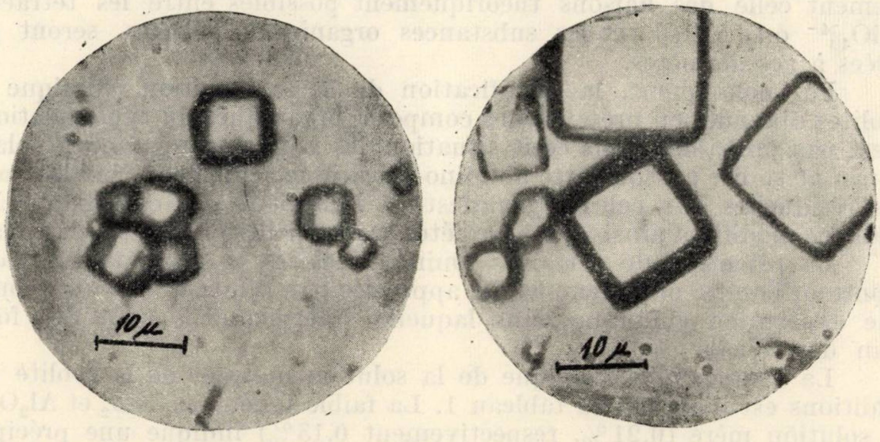
---

[6] D.W. Breck, W. C. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed et T. C. Thomson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956).

[7] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude et W. W. Meyer, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 195.

2. *Les dimensions des cristaux de zéolite*

La présence des aminoacides dans le milieu de réaction n'empêche pas la précipitation instantanée du gel initial, fait observé aussi dans le cas des additions de sels sodiques des acides organiques et des amines.[1]



a *b*

Fig. 1. — Aspect microscopique de la zéolite de sodium de type A, à additions de substances organiques polaires :

a, zéolite de sodium de type A ; *b*, zéolite de sodium de type A + 10% *ortho*-aminobenzoate de sodium.

L'examen microscopique des dimensions des cristaux (fig. 1) conduit aux valeurs indiquées au tableau 2.

Tableau 2

Dimensions moyennes des cristaux de zéolites (µm)

Dénomination		µm
Zéolite de sodium de type A, sans additions		6
Zéolite + sels sodiques des aminoacides	Sel sodique de la β-alanine	7
	Para-aminobenzoate de sodium	10
	Ortho-aminobenzoate de sodium	13
Zéolite + sels sodiques des acides organiques	Formiate de sodium	12,5
	Acétate de sodium	6
	Propionate de sodium	7,5
	Butyrate de sodium	10
	Benzoate de sodium	6,6
Zéolite + amines	Diméthylamine	2,8
	Ethylènediamine	9
	Butylamine	15,5
	Urée	6
	Hexaméthylènetétramine	8

Les additions de sels sodiques des aminoacides font augmenter, dans tous les cas, les dimensions moyennes des cristaux des zéolites (7—13 μm), par rapport aux dimensions résultées en l'absence d'additions (6 μm). Cette constatation doit être corroborée par l'effet similaire exercé par la présence des sels sodiques des acides organiques (6—12 μm) et des amines (6—15,5 μm), à l'exception de la diméthylamine (2,8 μm). L'effet mentionné peut être attribué à la modification de la concentration de saturation en zéolite de la solution, à la modification de la viscosité et de sa tension superficielle.

3. *La structure cristallines des zéolites*

Les diagrammes de rayons X (fig. 2) des échantillons à additions d'aminoacides ont montré que, tout comme dans le cas de l'étude précédente, la zéolite de sodium de type A [6,8] se forme sans que la présence des aminoacides engendre une modification sensible des paramètres réticulaires. Ce fait est confirmé par l'examen des courbes de l'analyse thermique (fig. 3). On remarque que l'addition des aminoacides ne produit même pas des modifications des diagrammes d'analyse thermique différentielle.

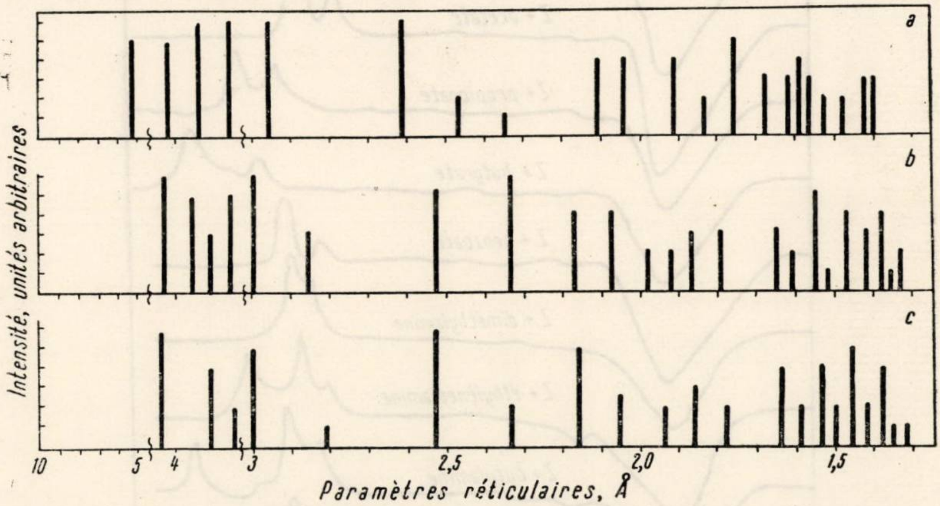


Fig. 2. — Diagrammes Debye des échantillons de zéolite de sodium de type A, à additions de substances organiques polaires :

a, zéolite de sodium de type A, sans et avec additions de substances organiques polaires ; *b*, néphéline produite par le traitement thermique de la zéolite de sodium de type A, sans et avec additions de sels sodiques des acides organiques ; *c*, néphéline et β-cristobalite résultées du traitement thermique de la zéolite de sodium de type A, à additions d'amines et d'aminoacides.

---

[8] G. V. Tzitzishvili et T. G. Andronicashvili, «Sintetitcheskie tzeoliti», Izdat. Akademii Nauk S.S.S.R., Moscou, 1962, p. 117.

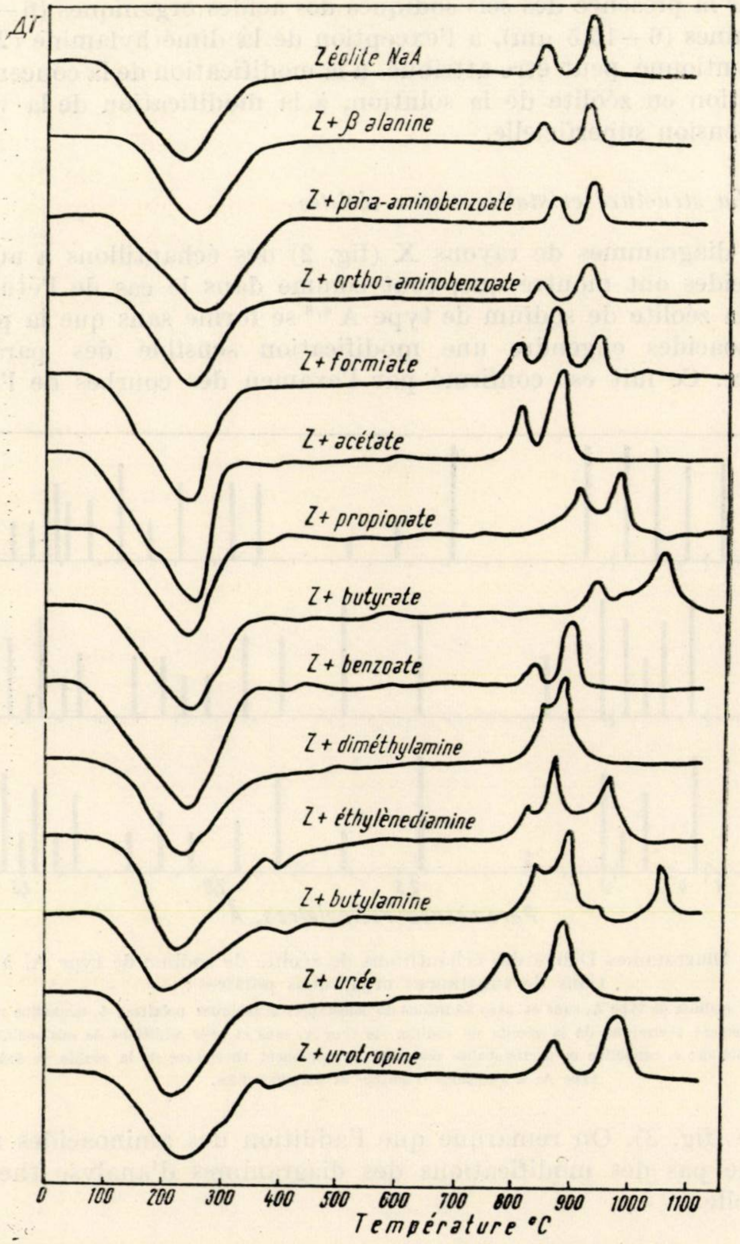


Fig. 3. — Diagrammes d'analyse thermique différentielle de la zéolite de sodium de type A, sans et avec des composés organiques.

Ainsi, la zéolite de sodium de type A, sans additions, cristallisée pendant 24 heures, présente l'effet de déshydratation zéolitique jusqu'à la température de 300°, suivi par deux crochets exothermiques correspondant à la formation de la phase anhydre : la néphéline.[9, 10] Le nombre et la position des maxima exothermiques des échantillons à additions d'aminoacides coïncident avec ceux susmentionnés.

Pour la comparaison, on représente (fig. 3) les diagrammes d'analyse thermique des zéolites de sodium de type A synthétisées en présence des sels sodiques des acides et des amines organiques. L'addition de propionate et de butyrate de sodium produit un déplacement des maxima exothermiques vers les domaines des températures plus élevées. Dans le cas de quelques amines on a établi aussi une tendance à déplacer les maxima vers les températures plus élevées, ainsi que l'apparition de trois ou quatre maxima. Le déplacement des maxima exothermiques vers les domaines des températures plus élevées peut être attribué à l'augmentation du degré de la stabilité de la *méta*-zéolite de sodium formée aux températures supérieures à la température d'activation.

Le diagramme Debye de l'échantillon de zéolite de sodium de type A, qui a subi un traitement thermique à la température du second maximum (920°), a confirmé la formation de la néphéline (fig. 2 b). Les diagrammes de rayons X des échantillons à additions de sels des acides organiques ayant subi un traitement thermique comme celui décrit ci-dessus ont présenté le même composé résulté de la composition de la zéolite de sodium de type A.

Les échantillons à additions d'amines et d'aminoacides ayant subi un traitement thermique ont présenté des diagrammes de rayons X indiquant une décomposition plus avancée, permettant d'identifier à côté des raies de la néphéline, celles de la β-cristobalite[9] (fig. 2 c).

4. *La capacité d'absorption*

La capacité d'absorption de l'alcool éthylique à 20° de sa solution en toluène (fig. 4 a) montre que, par rapport à la valeur obtenue dans le cas de la zéolite de sodium de type A, sans additions (22,3 %), l'addition de β-alanine détermine une diminution de la capacité d'absorption, tandis que l'addition d'acide *ortho-* et *para*-aminobenzoïque détermine une légère augmentation de la capacité d'absorption.

Du point de vue de la capacité d'absorption, les additions d'aminoacides présentent un comportement analogue au cas des additions de sels sodiques des acides non aminés ayant le même nombre d'atomes de carbone dans leur chaîne (propionate de sodium 10,8 % et benzoate de sodium 24,9 %).

---

[9] P. P. Budnicov et J. M. Petrov, *Zhur. priklad. Khim.*, **1**, 38 (1965).

[10] C. Hybl, J. Madar et M. Matas, *Silikaty*, **1**, 75 (1962).

En général, les sels sodiques des acides aliphatiques, à l'exception du formiate de sodium, déterminent une diminution de la capacité d'absorption, diminution d'autant plus accentuée que la chaîne de l'acide organique est plus longue (fig. 4 b).

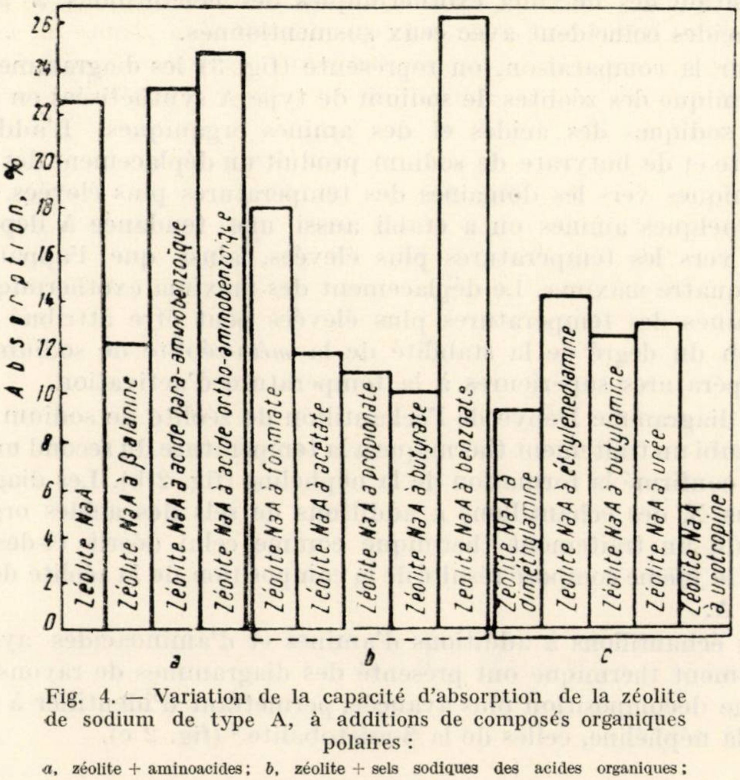


Fig. 4. — Variation de la capacité d'absorption de la zéolite de sodium de type A, à additions de composés organiques polaires :

a, zéolite + aminoacides ; *b*, zéolite + sels sodiques des acides organiques ; *c*, zéolite + amines.

Dans le cas des additions d'amines on a observé aussi une diminution de la capacité d'absorption (fig. 4 c).

L'absorption de *n*-hexane est nulle dans tous les cas, même après deux heures de contact de la zéolite avec la solution, ce qui montre que la présence des substances organiques polaires n'a déterminé dans aucun des cas la modification des dimensions des pores du réseau cristallin de la zéolite obtenue.

CONCLUSIONS

1. La présence des composés organiques polaires du type des aminoacides, des sels de sodium des acides organiques et des amines dans la solution où a lieu la synthèse de la zéolite de sodium de type A, ne conduit pas à un changement de la composition chimique et de la struc-

ture de la zéolite, mais produit des modifications des dimensions des cristaux, des propriétés thermo-analytiques et de la capacité d'absorption.

2. L'influence des sels des aminoacides dépend des groupes polaires greffés sur le squelette organique présent et de la structure de ce squelette.

3. L'addition de 10% de sels sodiques de certains acides organiques et de leurs dérivés aminés, à la synthèse de la zéolite de sodium de type A, détermine l'obtention de cristaux de zéolites de dimensions plus grandes, ainsi que de capacités d'absorption convenables, présentant un intérêt pour l'application pratique.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 1449–1457 (1967)

Revue Roumaine de Chimie, **12**. 1459 – 1468 (1967)

CONTRIBUTIONS TO THE COORDINATIVE CHEMISTRY OF RUTHENIUM.

COORDINATION COMPOUNDS OF RUTHENIUM WITH BIGUANIDE DERIVATIVES

P. SPACU and CONSTANȚA GHEORGHIU

Department of Inorganic Chemistry of the Faculty of Chemistry, Bucharest University, Splaiul Independenței, 89

Received July 14, 1967

The present contribution is concerned with new aspects as to the tendency of ruthenium to form coordination compounds on various valence stages, with biguanide derivatives, N^1-*para*-chlorphenyl-N^5-isopropylbiguanide (paludrine). The synthesis conditions had been established and the following types of compounds had been obtained :

$[Ru\ pald_3]X_2$; $[Ru\ pald_3]X_3$; $[Ru\ pald_2\ X_2]$; $[Ru\ pald_2(OH_2)_2]X_3$; $M[RuCl_4\ pald]$; $(H\ pald)[RuCl_4\ pald]$; $(H\ pald)_2\ [Ru\ X_6]$.

With a view of characterizing these combinations a series of measurements had been performed such as : magneto-measurements, visible and UV absorption spectra, IR spectra, doubling of optical antipodes.

By setting forth our concern on the tendency of biguanide derivatives to form coordination compounds with platinum metals we directed our research towards ruthenium aiming especially at establishing the synthesis conditions for new complex combinations which should correspond to the inferior valence and, at the same time, at minutely studying their chemical and physico-chemical properties.

The reference literature gives but few indications on the tendency of ruthenium to form biguanide compounds. In 1962, D. Sen in a Note to the editor, [1] refers to the obtainment of a brown tribiguanide compound of ruthenium (III) of the form $[RuBig_3]_2(SO_4)_3.7H_2O$. Subsequently the cellular parameters had been determined [2] by means of the X-ray method and the species P_{21}/C had been found.

The present paper has in view the tendency of this element to form compounds with the disubstituted derivative of biguanide [N^1-*para*-chlorphenyl-N^5-isopropylbiguanide] paludrine ; this led to a series of mono, di- and trichelates as well as to biguanidonium salts of the respective halogenacids, corresponding to the valence stage (II), (III) and (IV).

---

[1] D. Sen, *Sci. Cult. Calcutta*, **28**, 84 (1962).

[2] K. N. Gaswami and S. K. Datta, *Indian J. Physics*, **37**, 604 (1963).

DISCUSSION OF RESULTS

From the experimental data it results that ruthenium is forming chelates with paludrine, which correspond to the valence stages (II) and (III), as well as chlorphenylisopropyl biguanidonium salts of the halogenacids.

a — *Ruthenium trichelates (II) and (III)*

Chelates of this element assuming the form $[\mathrm{Ru\ phen_3}]^{n+}$ and $[\mathrm{Ru\ dpy_3}]^{n+}$ where (n=2,3) are well known; their characteristic is a high degree of inertia, stability of optical isomers and preference for the second valence stage.[3-5] By means of our research we established the conditions in order to obtain chelates of the form $[\mathrm{Ru\ pald_3}]^{n+}$ as well as their characterization by both chemical and physico-chemical methods. $[\mathrm{Ru\ pald_3}]^{2+}$ is forming by melting anhydrous β-$\mathrm{RuCl_3}$ with paludrine at 230°. By water extraction, the melt leads to a light yellow solution which precipitates with some salts of the acids which have large anions; the following compounds separate: $[\mathrm{Ru\ pald_3}]X_2$ ($X = 1/2\ SO_4^{2-}$, N_3^-, CNO^-, CNS^-, tartrate, emetic). All these compounds are powderlike white-yellowish, partially soluble in water and methanol. Their stability is quite remarkable both in solid state and in aqueous and methanol solutions, in the pH = 5−7.5 range. On treating with various oxidizing agents such as $S_2O_8^{2-}$, Cl_2, H_2O_2, Ce^{4+}, the aqueous solutions undergo colour changes from light yellow, through orange, to deep red which means that oxidation-reduction reactions take place, where ruthenium passes from the valence stage (II) to (IV).

The behaviour towards oxidizing agents of these compounds as well as their diamagnetic character justify the consideration that in the complex cation ruthenium lies on valence stage (II).

On the other hand, since we succeeded in doubling in optical antipodes the bromide of the series with d-ammonium tartrate confirms the d^2sp^3 structure of the trichelate. For the two optically active forms of $[\mathrm{Ru\ pald_3}]Br_2$ the molecular rotations $[M]_D = +1933°$ and $[M]_D = -1810.71°$ had been obtained.

$[\mathrm{Ru\ pald_3}]^{3+}$ formed in an aqueous medium at pH = 3−5 by reduction with hydrazine chlorhydrate of $\mathrm{RuCl_4 . 5H_2O}$ in the presence of paludrine. From the yellow-orange solution fine $[\mathrm{Ru\ pald_3}]\ Cl_3$ crystals separate. By making use of double exchange reactions we obtained stable solid compounds of the form $[\mathrm{Ru\ pald_3}]X_3$ where $X = Br^-$, $1/2\ SO_4^{2-}$, N_3^-, CNO^-, CNS^-, $[Cr(SCN)_6]^{3-}$, $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^-$, tartrate,

---

[3] F. H. Burtall, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 173.

[4] G. A. Barbieri, *Atti Accad. Naz. Lincei Classe sci. Fiz. mat. e nat.*, **4**, 561 (1948).

[5] W. W. Brant, F. P. Dwyer and E. C. Gyarfas, *Chem. Rev.*, **54**, 959 (1954).

emetic, on the whole orange coloured, except where the anions show specific coloration. These compounds are more stable when solid than in alcoholic solution. The magnetical susceptibility determinations confirm, for every compound with d^2sp^3 structure, a valence state of ruthenium as being (III) and the magnetic moment calculated for Ru^{3+} 1.73 MB.[6] In table 1 data of the magnetic momenta for octahedral compounds as compared to those found in literature are listed.

Table 1

Magnetic moment for octahedral compounds

Compounds	Temperature (°K)	μ_{eff} (MB)
$[Ru\ pald_3]Cl_3$	293	1.98
$[Ru(NH_3)_6]Cl_3$[a]	80–300	1.88–2.13
$[Ru(NH_3)_6](NO_3)_3 \cdot 3H_2O$[a]	80–300	1.90–2.17
$[Ru(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$[b]	293	2.07

a, see ref. 7; *b*. see ref. 8

The behaviour of these compounds towards oxidizing as well as reducing agents stresses our assertion on state (III) of valence of the ruthenium. Thus, the aqueous solutions in the presence of H_2O_2, $S_2O_8^{2-}$, Ce^{4+}, become red [a colour characteristic for ruthenium compounds (IV)]; in a reducing H_3PO_2 medium it becomes colourless and $[Ru\ pald_3]Cl_2$ is formed. Some data, meanwhile with a qualitative character, make us believe that we shall be able to use these combinations as redox indicators. Absorption spectra of the new compounds, corresponding to ruthenium (II) and (III) and to the free ligand have been determined (Table 2).

We should like to point out that $[Ru\ pald_3]Cl_3$ becomes photosensitive in UV.

Table 2

Absorption maxima (λ_{max}) and molecular extinction coefficient (log ε_{max})

Compounds	λ_{max} in nm	$\bar{\nu}_{max}$ in cm^{-1}	log ε_{max}
$[Ru\ pald_3]SO_4$	360 256	27 800 39 060	2.62 4.81
$[Ru\ pald_3]Cl_3$	332	30 120	3.44
pald. HCl	259 232	38 610 43 100	4.45 4.27

It is noteworthy that for $[Ru\ pald_3]SO_4$, due to coordination, the second band of the free ligand is shifted to the remote UV below 220 nm.

---

[6] P. W. Selwood, "Magnetochemistry", Interscience Publishers Inc., New York, 1956, p. 196.

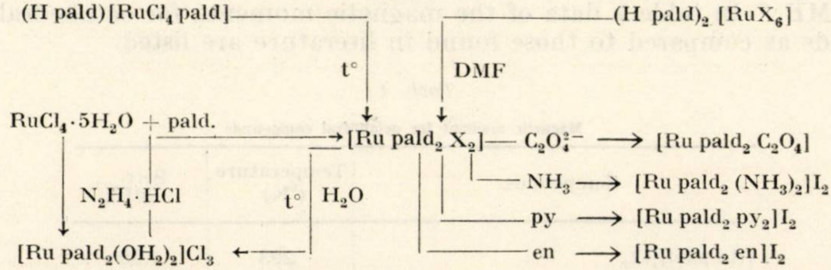
[7] B. N. Figgis, Y. Lewis, F. E. Mabbs and G. A. Webb, *J. Chem. Soc.* (*A*) **1966**, 422.

[8] K. Gleu and K. Rehm, *Z. anorg. allg. Chem.*, **227**, 237 (1936).

b — *Ruthenium dichelates* (*II*) *and* (*III*)

Paludrine forms ruthenium dichelates (II) and (III) by means of one of the methods set up in this paper and mentioned in scheme 1.

Scheme 1



One of the best methods is the pyrolysis of the quaternary ammonium salt (H pald)[RuCl$_4$ pald], the HCl release and reduction to the valence stage (II). The reaction occurs at about 150° under separation of a yellow-brown [Ru pald$_2$ X$_2$] powder.

Another advisable method is the reflux of the chlorphenylisopropyl biguanidonium salts of the hexahalogenruthenium acids (IV) in an N,N-dimethylformamide medium, an aprotic solvent which acts as reducing agent; the [Ru pald$_2$ X$_2$] compounds are nonelectrolytes in nitrobenzene, and diamagnetic, this supposing the existence of ruthenium in the valence state (II). A stereoisomerism is here possible but we only pointed out one assumed form — *cis* — due to the possibility of replacing the two halogen atoms either by the $C_2O_4^{2-}$ ion or by ethylenediamine under [Ru pald C_2O_4] resp. [Ru pald$_2$ en]I$_2$ formation. The [Ru pald$_2$ X$_2$] oxidation with Ce^{4+} leads to red coloured solutions corresponding to ruthenium (IV).

Heating of [Ru pald$_2$ Cl$_2$] for a long time, in aqueous medium, in the air, leads to [Ru pald$_2$(OH$_2$)$_2$]Cl$_2$·10 H$_2$O. The same compound may be rapidly and immediately obtained by reducing RuCl$_4$.5H$_2$O with hydrazine chlorhydrate, in water, at pH = 5 — 5.5. The characteristic of this diaquodichelate compound of ruthenium (III) is its dark green colour, and its stability both in aqueous solution and in methanol. The determinations of the magnetic susceptibility prove a paramagnetism corresponding to the valence state (III) of ruthenium.

Table 3

Magnetic moment for octahedral compounds

Compounds	Temperature (°K)	μ_{eff} (MB)
[Ru pald$_2$ (OH$_2$)$_2$]Cl$_3$.10 H$_2$O	293	1.88
[Ru pald$_2$(OH$_2$)$_2$]Cl$_3$.2H$_2$O	294	1.92
[Ru(NH$_3$)$_4$Br$_2$]Br.H$_2$O[a]	293	1.93
[Ru(NH$_3$)$_4$Cl$_2$]Cl[a]	293	2.02
[Ru dpy $_2$Cl$_2$]ClO$_4$[b]	293	1.82

a, see ref. 9; *b*, see ref. 10

---

[9] K. Gleu and W. Breuel, *Z. anorg. allg. Chem.*, **237**, 326 (1938).
[10] C. F. Liu, N. C. Liu and J. C. Bailar, *Inorg. Chem.*, **3**, 1197 (1964).

Water molecules are partially lost where decahydrate is heated, thus obtaining dihydrate which is also paramagnetic. On the other hand its green solution becomes yellow in the presence of H_3PO_2 or on boiling with halogenated acids in the presence of hydrazine, ruthenium passing towards stage (II) of valence; by oxidizing the same dichelate produce with cerium (IV) the solution passes from green to red, most likely ruthenium assuming valence (IV). Table 4 lists the absorption spectra of some dichelates as compared to other ruthenium compounds.

Table 4

Absorption maxima (λ_{max}) and molecular extinction coefficient (log ε_{max})

Compounds	λ_{max} in nm	$\bar{\nu}_{max}$ in cm^{-1}	log ε_{max}
$[Ru\ pald_2(OH_2)_2]Cl_3$	380	26 320	2.880
	258	38 760	4.451
$[Ru\ pald_2\ Br_2]$	585	17 090	2.455
	370	27 030	3.460
	260	38 460	4.236
$[Ru\ dpy_2\ Cl_2]Cl.3H_2O$[a]	379	26 400	3.708
	311	32 150	4.431
	308	32 450	4.447
	251	39 850	4.447
$[Ru\ dpy_2\ Br_2]$[a]	549	18 210	3.681
	374	26 740	3.724
	299	33 450	5.301

a, see ref. 11

c — *Biguanidonium salts of the halogenacids ruthenium (III) and (IV)*

The first salts of quaternary ammonium of the hexahalogenacids of ruthenium (IV) have been noticed by A. Gutbier and coworkers [12–14] and have the form $(HB)_2[RuX_6]$ where X = Cl or Br and B = diethylamine, dipropylamine, β-picoline, chinoline.

By means of the present research one intended to obtain biguanidonium salts of the halogenacids of ruthenium (III) and (IV). Thus, by the part played by paludrine as to $(NH_4)_2\ [RuCl_6]$ or $(NH_4)_2\ [Ru\ Br_6]$ in aqueous medium, at 15°, brown resp. black coloured compounds separate, with $(H\ pald)_2[Ru\ X_6]$ structure.

The absorption spectra performed in methanol solutions prove their stability and confirm the structure assumed by us. For the biguanidonium salts the ion interaction is rather slight which proves the main-

---

[11] J. E. Ferguson and G. M. Harris, *J. Chem. Soc.* (*A*), **1966**, 1293,

[12] A. Gutbier and H. Zwicker, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **54**, 2835 (1921).

[13] A. Gutbier and F. Kraus, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **40**, 690 (1907).

[14] A. Gutbier, *Z. anorg. allg. Chem.*, **129**, 83 (1923).

tenance of the properties of complex anions. The biguanide derivative behaves like a monoprotonated base, more important shifts of the UV bands being thus avoided.

Our preliminary experiments showed that by the paludrine action on $(NH_4)_2[RuCl_5(OH_2)]$ at 35° and pH = 4—5, a brown compound, i.e. a biguanidonium salt of the ruthenium (III), H pald $[RuCl_4$ pald$]$ type is formed. The $[RuCl_4 \text{pald}]^-$ does not disproportionate in an aqueous medium and can be removed from the solution either as quaternary ammonium salt or as K$[RuCl_4$ pald$]$ or $[Co\ en_2\ Cl_2][RuCl_4$ pald$]$.

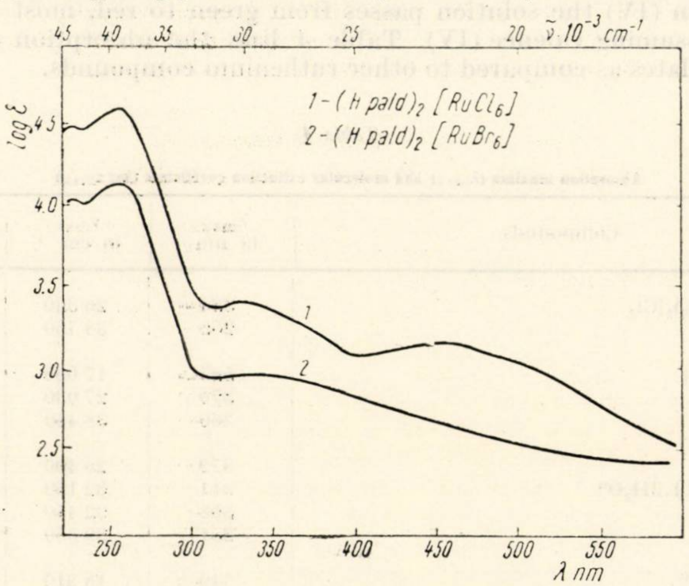


Fig. 1

Table 5

Absorption maxima (λ_{max}) and molecular extinction coefficient (log ε_{max})

Compounds	λ_{max} in nm	$\bar{\nu}_{max}$ in cm^{-1}	log ε_{max}
$(H\ pald)_2[RuCl_6]$	456	21 930	3.57
	330	30 300	3.39
	256	39 060	4.59
	228	43 860	4.47
$(H\ pald)_2[RuBr_6]$	340	29 410	2.96
	254	39 370	4.13
	226	44 250	4.02
pald. HCl	259	38 610	4.45
	232	43 100	4.27
$K_2[RuCl_6]^a$	460	21 740	
	320	31 250	

a. see. ref. 15

---

[15] N. K. Pohenitsyn and N. A. Ezerskaya, *Zhur. neorg. Khim.*, **6**, 613 (1961).

The pyrolysis of biguanidonium salts of the ruthenium (III) or (IV) halogenacids yields [Ru pald$_2$ X$_2$] dichelates.

In a further note we shall contribute a thermogravimetric study on the biguanidonium salts of ruthenium (III) and (IV).

EXPERIMENTAL

a. *Methods*

For the ruthenium determination, the distillation as RuO_4 and its precipitation with thioanalide is used; afterwards it is calcinated in a hydrogen flow.[16,17]. The visible and UV spectra had been performed with a Universal Zeiss Jena VSU_1 spectrophotometer in the 600–220 nm range and using methanol solutions ($C_{mol} = 5 \times 10^{-5}$).

The magnetical susceptibility measurements had been performed by means of a Gouy balance with torsion wire. For the molecular rotations a Schmidt-Haensch polarimeter with a sodium lamp had been used and the reading error was of 0.02°.

b. *Syntheses*

Tripaludrine ruthenium sulphate (II) [Ru padl$_3$]SO$_4$.

Anhydrous β - $RuCl_3$ is melted in a crucible with paludrine in a molar ratio (1 : 8) as follows : 0.2 g $RuCl_3$ is stepwise added to the molten paludrine and is kept for 30 minutes at 230°. The cooled melt is then extracted with boiling water to which some NH_4OH drops had been added. The sulphate separated by the addition of a concentrated Na_2SO_4 solution when it yields a slight yellow compound which is filtered, washed with cold water and dried in vacuo.

Analysis : $[Ru(C_{11}H_{16}N_5Cl)_3]SO_4$ *Calcd.* : Ru %, 10.60 ; N %, 21.91 ;
Found : Ru %, 10.41 ; N %, 21.85.

Tripaludrine ruthenium azide (II) [*Ru pald*$_3$](*N*$_3$)$_2$.

It is prepared analogously with the sulphate; the difference consists in the addition of a small excess of solid KN_3 to the final solution containing [Ru pald$_3$]$^{2+}$. The series azide separates as a light yellow powder, difficultly soluble.

Analysis : $[Ru(C_{11}H_{16}N_5Cl)_3]\ (N_3)_2$ *Calcd.* : Ru%, 10.74 ; N%, 31.06 ;
Found: Ru%, 10.58 ; N%, 30.83.

d-Tripaludrine ruthenium tartrate (II) d-[Ru pald$_3$] *d-tartrate.*

The aqueous [Ru pald$_3$] Cl$_2$ solution is treated at 0° with an excess of solid d-ammonium tartrate. After a powerful stirring a light yellow compound appears. After settling it is filtered, washed with cold water then dried on the porous porcelain plate. From the filtrate the corresponding l-tartrate may be separated.

Analysis : $[Ru(C_{11}H_{16}N_5Cl)_3]\ C_4H_4O_6$ *Calcd.* : Ru%, 9.93 ; N%, 20.53 ;
Found: Ru%, 9.68 ; N%, 20.22.

d-Tripaludrine ruthenium bromide (II). d-[Ru pald$_3$*]Br*$_2$.

It may be obtained by the double exchange reaction between the series d-tartrate and the potassium bromide, in a 1 :2 molar ratio and in an aqueous medium. The active bromide separates immediately as yellow-orange microcrystals.

Analysis : $[Ru(C_{11}H_{16}N_5Cl)_3]Br_2$ *Calcd* : Ru%, 9.94 ; N%, 20.54 ;
Found: Ru%, 9.59 ; N%, 20.59.

---

[16] R. THIERS, W. GRAYDEN and F. E. BEAMISH, *Analyt. Chem.*, **20**, 831 (1948).

[17] A. D. WESTLAND and F. E. BEAMISH, *Analyt. Chem.*, **26**, 739 (1954).

The polarimeter readings had been performed with the 0.1% solution, at room temperature (1 = 20 cm), $\alpha = +1.89°$ $[\alpha]_D = +945°$ $[M]_D = +1933°$.

l-Tripaludrine ruthenium bromide (II) · l-[Ru pald$_3$]Br$_2$.

By using a similar reaction between the l-tripaludrine ruthenium tartrate with KBr, we obtained the levo-bromide, as a yellow-orange powder. Two recrystallizations are advisable in order to obtain corresponding results.

$$\alpha = -1.77° \quad [\alpha]_D = -885° \quad [M]_D = -1810.71°$$

Tripaludrine ruthenium chloride (III) [Ru pald$_3$]Cl$_3$.

To a concentrated solution obtained by dissolving 0.33 g $RuCl_4 . 5H_2O$ in 10 ml water, 0.88 g paludrine are added. The mixture is heated on water bath until dissolving occurs; to the brown solution then formed an excess of hydrazine chlorhydrate is added and the heating goes on until the solution becomes yellow-reddish.

After cooling it is filtered and the solution evaporated until dried. The residue is treated with a small quantity of cold water, filtered and dried in vacuo. The compound looks like a yellow-reddish powder, partially soluble both in water and methanol.

Analysis : $[Ru(C_{11}H_{16}N_5Cl)_3]Cl_3$ *Calcd.* : Ru%, 10.49 ; N%, 21,68 ; Cl_i %, 10.97 ;
Found : Ru%, 10.18 ; N%, 21.75 ; Cl_i %, 10.99.

Hexathiocyanochromate of tripaludrine ruthenium (III) [Ru pald$_3$][Cr (SCN)$_6$].

To a solution with a small [Ru pald$_3$]Cl$_3$ volume, an aqueous, freshly prepared $K_3[Cr\ (SCN)_6]$. $4H_2O$ solution is added. Dark red crystals form immediately which are difficultly soluble. These are filtered, water washed and dried in vacuo.

Analysis : $[Ru(C_{11}H_{16}N_5Cl)_3]$ $[Cr(SCN)_6]$
Calcd. : Ru%, 8.05 ; N_t%, 23.29 ; Cr%, 4.12 ;
Found : Ru%, 7.98 ; N_t%, 23.38 ; Cr%, 4.00.

Diaquodipaludrine ruthenium chloride (III) [Ru pald$_2$(OH$_2$)$_2$]Cl$_3$.10 H$_2$O.

To a solution obtained by dissolving 0.33 g $RuCl_4.5\ H_2O$ in water, 0.8 g paludrine and 0.2 g hydrazine chlorhydrate are added. The mixture is kept on water bath until a green compound forms which is stable at pH = 5 – 5.5. After cooling it is filtered, washed in a small amount of cold water and then dried in vacuo. Heating for a long time in aqueous medium of [Ru pald$_2$ Cl$_2$] also leads to the same green compound. In a HX, (X = Cl,Br) medium the green colour becomes brown with a [Ru pald$_2$ X$_2$] X yield. The compound initially crystallizes with ten water molecules which are then partially lost at 105° thus yielding dihydrate.

Analysis : $[Ru(C_{11}H_{16}N_5Cl)_2\ (OH_2)_2]\ Cl_3 \cdot 10H_2O$
Calcd. : Ru%, 10.91 ; N%, 15.03 ; Cl_i %, 11.42 ;
Found : Ru%, 10.63 ; N%, 14.91 ; Cl_i %, 11.50.

Analysis : $[Ru(C_{11}H_{16}N_5Cl)_2\ (OH_2)_2]\ Cl_3 \cdot 2H_2O$
Calcd. : Ru%, 12.91 ; N%, 17.78 ; Cl_i %, 13.50 ;
Found : Ru%, 12.69 ; N%, 17.60 ; Cl_i %, 13.61.

The IR spectra of both compounds do not remarkably differentiate.

Dichlordipaludrine ruthenium (II) [Ru pald$_2$Cl$_2$].

To a 0.35 g $(NH_4)_2[RuCl_6]$ suspension prepared according to literature indications,[18–20] in 10 ml DMF, 0.58 g paludrine are added.

The mixture is heated in a sphere with an ascending refrigerator; reflux time, about 1 h.

---

[18] L. Howe, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 2381 (1927).

[19] R. Charannat, *Ann. Chim. (France)*, **16**, 1 (1931).

[20] W. Y. Rogers, F. E. Beamish and D. S. Russell, *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.*, **12**, 561 (1940).

After cooling the yellow-brown solution is filtered, the solvent evaporates, then it precipitates with diluted HCl and it is filtered.

Analysis : $[Ru(C_{11}H_{16}N_5Cl)_2Cl_2]$ *Calcd.* : Ru%, 14.95 ; N%, 20.60 ; Cl_i%, 10.43 ;
Found : Ru%, 14.61 ; N%, 20.46 ; Cl_i%, 10.61.

The compound is a yellow-brown powder, partially soluble in water, soluble in methanol. It is highly soluble in ammonia, pyridine or ethylenediamine and it separates from solution with KI as mixed compounds $[Ru\ pald_2\ (NH_3)_2]\ I_2$, $[Ru\ pald_2\ py_2]\ I_2$, $[Ru\ pald_2\ en]\ I_2$ which are brown coloured. By treating $[Ru\ pald_2\ Cl_2]$ in an absolute ethanol medium with $K_2C_2O_4$, the red $[Ru\ pald_2\ C_2O_4]$ compound is obtained.

Dibromodipaludrine ruthenium (II) $[Ru\ pald_2\ Br_2]$.

Into a sphere with ascending refrigerator a suspension of 0.31 g $(NH_4)_2[RuBr_6]$ dissolved in 5 ml DMF is introduced (prepared according to R. Charannat[19] indications) and to which 0.29 g paludrine are added. The mixture is refluxed for 1 h then the solvent is evaporated. The residue is treated with diluted HBr, filtered and the yellow-brown compound dried in vacuo. The brown-yellow crystals are partially soluble in water, soluble in ethanol and acetone.

Analysis : $[Ru\ (C_{11}H_{16}N_5Cl)_2Br_2]$ *Calcd.* : Ru%, 13.22 ; N%, 18.21 ; Br%, 20.78 ;
Found : Ru%, 13.01 ; N%, 18.41 ; Br%, 20.86.

Hexachlororuthenate (IV) of chlorphenylisopropylbiguanidonium $(H\ pald)_2[RuCl_6]$.

An aqueous paludrine solution is added to a concentrated, cold, freshly prepared $(NH_4)_2\ [RuCl_6]$ solution, dissolved in diluted HCl the molar ratio being 2 :1. A brown compound, difficultly soluble separates which is directly filtered, washed with a small amount of cold water, then dried in vacuo.

Analysis : $(C_{11}H_{17}N_5Cl)_2[RuCl_6]$

Calcd. : Ru%, 12.34 ; N%, 17.00 ; Cl_i %, 25.82 ;
Found : Ru%, 12.00 ; N%, 16.86 ; Cl_i %, 25.96.

Hexabromoruthenate (IV) of chlorphenylisopropylbiguanidonium $(H\ pald)_2\ [Ru\ Br_6]$.

Stoichiometric amounts of $(NH_4)_2\ [Ru\ Br_6]$ and paludrine are separately dissolved in water acidulated with HBr. By mixing the two solutions a black precipitate separates at room temperature, which is immediately filtered, washed with cold water and dried in vacuo. The compound is difficultly soluble in water, partially soluble in methanol.

Analysis : $(C_{11}H_{17}N_5Cl)_2[RuBr_6]$

Calcd. : Ru%, 9.32 ; N%, 12.85 ; Br%, 43.95 ;
Found : Ru%, 9.01 ; N%, 12.92 ; Br%, 43.61.

Tetrachloropaludrineruthenate (III) of chlorphenylisopropylbiguanidonium $(Hpald)[RuCl_4pald]$.

A freshly prepared solution of $(NH_4)_2[RuCl_5(OH_2)]$, obtained according to recently published data,[7] and of paludrine, with a molar ratio 1 : 2, acidulated with HCl up to pH = 5, is left for some time in a sphere with a polished cork, at 35°, under casual stirring. After 8–10 h a dark brown precipitate separates. The remarks on the precipitate led to the conclusion that it consists of $(H\ pald)[RuCl_4pald]$ and $H[RuCl_4\ pald]$. By treating the raw yield with 0.2 NHCl, $H[RuCl_4\ pald]$ passes into the solution and the brown compound, difficultly soluble corresponds to the biguanidonium salt of this acid. After filtering, water washing and drying in vacuo the brown powder has been analysed.

Analysis : $(C_{11}H_{17}N_5Cl)[RuCl_4(C_{11}H_{16}N_5Cl)]$

Calcd. : Ru%, 13.50 ; N_t%, 18.68 ; Cl_i %, 18.86 ;
Found : Ru%, 13.34 ; N_t%, 18.21 ; Cl_i %, 18.61.

After treating either with KCl or with [Co en$_2$ Cl$_2$]Cl-*trans* the potassium salt could be separated from the solution, as orange resp. green [Co en$_2$ Cl$_2$][RuCl$_4$ pald] crystals.

Analysis : K[RuCl$_4$ pald] *Calcd.* : Ru%, 18.96 ; N%, 13.05 ; Cl$_i$ %, 26.44 ;
Found : Ru%, 18.64 ; N%, 12.91 ; Cl$_i$ %, 26.61.

After pyrolysis (H pald) [RuCl$_4$ pald] separates as brown-yellow crystals which correspond to the dichelate [Ru pald$_2$ Cl$_2$] compound.

The chlorine atoms from [RuCl$_4$ pald]$^-$ may be, either partially or totally, replaced stepwise by ammonium, pyridine, ethylenediamine, *o*-phenanthroline, α-α'-dipyridyl leading to mixed compounds which we identified, for the time being, only qualitatively. The confirmation of their structure will be achieved by doubling in optical antipodes, this being the subject of a further contribution.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1469–1473 (1967)

ÉTUDE SUR LES SULFAMIDES, LES BENZAMIDES ET LES BENZHYDRAZIDES. XXIII

LE SPECTRE EN INFRAROUGE DES *o*-, *m*-, *p*-AMINOBENZAMIDES ET DE LEURS COMBINAISONS COMPLEXES AVEC LE CHLORURE DE CUIVRE (II)

CONST. GH. MACAROVICI et RODICA MICU-SEMENIUC
Faculté de Chimie, Université «Babeş-Bolyai», Cluj, str. Arany János, 11

Reçu le 10 juin 1967

Les aminobenzamides étudiées à l'état solide sont associées par des liaisons d'hydrogène au niveau du groupe $-CO-NH_2$. Le groupe $-NH_2$, greffé sur le cycle benzénique, ne participe pas à ces associations. Dans le complexe $CuCl_2$. (*o*-AB), le groupe amidique entier participe à la liaison. Dans $CuCl_2$. 2(*o*-AB), seul l'atome d'azote amidique participe à la liaison. Dans $CuCl_2$. 2 (*m*-AB), les molécules d'aminobenzamide se coordonnent sous la forme bidentée au même atome de Cu, et dans $CuCl_2$.(*p*-AB), chaque atome d'azote de la molécule de l'amide se coordonne à un atome de Cu différent, formant un polymère en chaîne.

Dans l'étude sur les aminobenzamides on a synthétisé toute une série de combinaisons complexes de ces substances avec différents sels métalliques. [1,2]

En vue d'obtenir certaines données sur la structure de ces combinaisons complexes, on a enregistré les spectres en infrarouge des substances suivantes :

I. la benzamide (notée par B) ;
II. l'*o*-aminobenzamide (notée par *o*-AB) [3-5] ;
III. CuCl .(*o*-AB) [2] ;
IV. $CuCl_2$ .2(*o*-AB)[2] ;
V. la *m*-aminobenzamide (notée par *m*-AB) [3-5] ;
VI. $CuCl_2$.2(*m*-AB) [2] ;
VII. la *p*-aminobenzamide (notée par *p*-AB) [3-5] ;
VIII. $CuCl_2$.(*p*-AB).

---

[1] Const. Gh. Macarovici et C. Toma, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **2**, 109 (1960).
[2] Const. Gh. Macarovici et Rodica M. Semeniuc, *Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem.*, **1**, 33 (1967).
[3] E. Reichenbach et F. Beilstein, *Liebigs Ann. Chem.*, **132**, 144 (1864).
[4] L. Mc. Master et F. F. Alimann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 145 (1928) ; *Chem. Zentr.*, **1928**, I, 1384.
[5] W. A. Jacobs et M. Heidelberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **39**, 1435 (1917) ; *Chem. Zentr.*, **1918**, I, 23.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A l'exception de la benzamide, obtenue dans le commerce, les synthèses des autres substances ont été effectuées d'après les méthodes indiquées dans la littérature.$^{1-5}$

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un appareil de type UR 10 Zeiss — Jena, dans le domaine de 3 500 à 1 400 cm^{-1}, sur des substances solides incluses dans du KBr.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

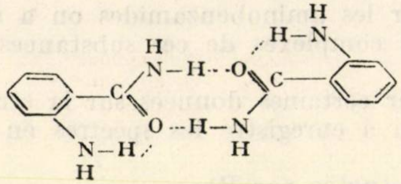
Le spectre en IR de la benzamide a été étudié par plusieurs auteurs et les bandes d'absorption que nous avons trouvées coïncident avec celles indiquées par la littérature. [6-8] On a répété l'enregistrement du spectre de la benzamide afin de servir de terme de comparaison à l'interprétation des spectres en IR des aminobenzamides-*o*-, *m*-, *p*-, que d'autres auteurs ont étudiées d'une façon moins approfondie. [8]

Etant donné le but poursuivi, nous avons envisagé les domaines de vibration de 3 500 à 3 100 cm^{-1} pour les vibrations d'allongement du groupe $-NH_2$, le domaine de 1 750 à 1 600 cm^{-1} pour les vibrations ν_{CO} amide I et δ_{NH_2} amide II et le domaine autour de 1 400 cm^{-1} pour ν_{CN} amide III. Les données expérimentales sont reportées au tableau 1.

Les vibrations fondamentales de ces substances ont été identifiées en comparaison des données de la littérature concernant la benzamide [8] et en comparaison des spectres enregistrés par nous.

En comparant les spectres B et *o*-AB, dans le domaine de 3 500 à 3 100 cm^{-1}, il ressort que la benzamide, aussi bien que l'*o*-AB, à l'état solide, sont dimérisées, ce qui concorde avec d'autres déterminations [9] et permet que l'*o*-AB soit formulée comme suit :

II



Si l'on examine le spectre du complexe III, on remarque :

a. Une multiplication des bandes d'absorption pour le complexe par rapport à l'*o*-AB libre, dans le domaine de 3 500 à 3 100 cm^{-1}. Les valeurs 3 432 et 3 322 cm^{-1} du spectre du complexe sont proches des valeurs 3 420 et 3 330 cm^{-1} de l'*o*-AB libre et beaucoup plus éloignées des valeurs 3 372 et 3 300 cm^{-1} du spectre de la benzamide. Aussi avons-

---

[6] L. J. Bellamy, « The Infra-Red spectra of Complex Molecules », Ed. II, Londres, Methuen Co LTD, New York, John Wiley Sons. inc., 1960, p. 203—230.

[7] W. Brügel, « Einführung in die Ultrarotspektroskopie, », 2. Aufl., Verlag von Dr. D. Steinkopff, Darmstat, 1957, p. 325—328.

[8] Margareta Avram et Gh. D. Mateescu, « Spectroscopia în infraroşu, aplicaţii în chimia organică », Ed. Tehnică, Bucarest, 1966, p. 496—501 et la littérature citée.

[9] Const. Gh. Macarovici, V. Bota et C. Toma, *Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj*, 1, 75 (1960).

Tableau 1

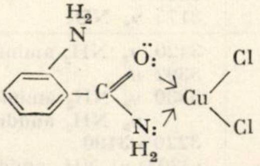
Les spectres en infrarouges

Nº crt.	La substance	Le domaine en cm^{-1} 3500–3100	1750–1600	1400
1	2	3	4	5
I	benzamide B	3372 ν_a NH_2 3300 *u* 3175 ν_s NH_2	1672 ν_{CO} 1638 δ_{NH_2}	1410 ν_{CN}
II	l'*o*-amino-benzamide (*o*–AB)	3420 ν_a NH_2 aminique 3392 *u* 3330 ν_s NH_2 aminique et ν_a NH_2 amidique 3220–3190 (3208) ν_s NH_2 amidique	1672 ν_{CO} 1640 1620 δ_{NH_2}	1410 ν_{CN}
III	$CuCl_2\cdot$ l'(*o*-amino-benzamide)	3432 ν_a NH_2 aminique 3322 ν_s NH_2 aminique et ν_a NH_2 amidique 3270 3222 3195 ν_s NH_2 amidique 3178 3160 3122	1661 *u* 1638 ν_{CO} 1620 δ_{NH_2}	1440 ν_{CN}
IV	$CuCl_2$. 2(l'*o*-aminobenzamide)	3497 3477 3423 3330 3263–3235 (3248) 3098	1672 ν_{CO} 1620 δ_{NH_2}	1442 ν_{CN} 1417 ↗
V	*m*-aminobenzamide (*m*–AB)	3470 ν_a NH_2 aminique 3438 3392 ν_s NH_2 aminique 3360 ν_a NH_2 amidique 3210 ν_s NH_2 amidique	1705 1660 ν_{CO} 1645 1625 δ_{NH_2}	1473 1412 ν_{CN}
VI	$CuCl_2$. 2 (*m*-aminobenzamide).	*vert* *marron* 3355 3348 3312 3309 — 3295 3209 3210 3300–3276 3185 3125 3125	1670 ν_{CO} 1630 δ_{NH_2}	1412 ν_{CN}
VII	*p*-aminobenzamide (*p*–AB)	3471 ν_a NH_2 aminique 3360 *u*ν_s NH_2 aminique 3340–3330 (3335) ν_a NH_2 amidique 3225–3205 (3205) ν_s NH_2 amidique	1655 *u* 1625 ν_{CO} 1611 δ_{NH_2}	1400 ν_{CN}
VIII	$CuCl_2$. (*p*-aminobenzamide)	3402 3315 3270 3230 3195 3180–3155 3125	1653 ν_{CO} 1618 δ_{NH_2}	1450 1431 ν_{CN}

nous attribué ces vibrations au groupement aminique greffé sur le cycle benzénique.

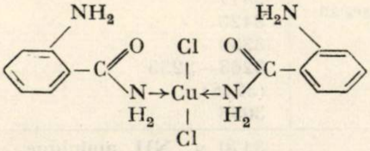
b. Un déplacement de la vibration ν_{CO} de 1 672 cm^{-1} dans l'*o*-AB, à 1 638 cm^{-1}, dans le complexe $CuCl_2.(o\text{-}AB)$. Il en ressort que dans le complexe la liaison se réalise entre l'ion de cuivre et le groupe amide ; par conséquent, la formulation la plus probable de ce complexe III peut être la suivante :

III



Dans le spectre du complexe $CuCl_2.2(o\text{-}AB)$ on observe également une multiplication des bandes dans le domaine de 3 500 à 3 100 cm^{-1}. Des multiples vibrations, enregistrées dans ce domaine du spectre, on ne peut pas préciser lesquelles correspondent aux vibrations ν_a et ν_s du groupement NH_2 aminique et amidique. Les vibrations ν_{CO} et δ_{NH_2} se maintiennent aux mêmes valeurs que dans l'*o*-AB libre, c'est-à-dire à 1 672 et à 1 620 cm^{-1} respectivement. La structure du complexe est probablement la suivante :

IV



Dans le spectre en IR de la *m*-AB, les bandes de 3 470 et de 3 392 cm^{-1} sont les vibrations ν_a et ν_s du groupe $-NH_2$ greffé sur le cycle benzénique, sans qu'il soit engagé dans une liaison d'hydrogène, comme on aurait lieu de supposer dans le cas de l'*o*-AB ; les bandes de 3 436 et de 3 360 cm^{-1} correspondent aux vibrations du groupe amidique ν_{NH_2} et aux vibrations ν_{CO} et δ_{NH_2} correspondent les valeurs 1 660 et 1 625 cm^{-1} respectivement. À l'état solide, les molécules de la *m*-AB peuvent elles aussi être associées.

Par synthèse on a obtenu deux complexes à partir de $CuCl_2$ avec la *m*-AB, l'un de teinte verte et l'autre marron, mais de la même composition, ayant la formule moléculaire $CuCl_2.2\,(m\text{-}AB)^2$. Les spectres en IR de ces deux combinaisons sont presque identiques, avec de très légères différences dans le domaine de 3 500 à 3 100 cm^{-1} (tabl. 1). Par ailleurs, toutes les vibrations dans ce domaine sont de 100 à 120 cm^{-1} plus petites que dans le cas de la *m*-AB libre. Cela nous autorise à considérer que dans les deux composés (vert et marron) est lié de façon coordinative aussi le groupe $-NH_2$ du cycle benzénique, tout comme le groupe $-NH_2$ amidique. Par conséquent, on peut attribuer au complexe VI la formule probable suivante :

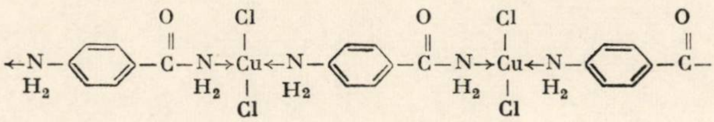
VI $[Cu\ (m - AB)_2]\ Cl_2$

où la *m*-AB se coordonne en forme bidentée. Ces deux complexes de la même composition mais de couleur différente pourraient être deux isomères à configuration différente qui, en attendant, ne peut pas être précisée.

Le spectre en IR de la *p*-AB est proche de celui de la *m*-AB dans le domaine de 3 500 à 3 100 cm^{-1}, mais il en diffère dans le domaine de 1 750 à 1 600 cm^{-1}, c'est-à-dire qu'il a 1 625 cm^{-1} pour ν_{CO} et 1 611 cm^{-1} pour δ_{NH_2}. Ces deux dernières valeurs enregistrées par nous correspondent à celles de la littérature, soit 1 623 et 1 605 cm^{-1} respectivement.[8]

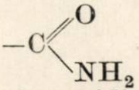
Etant donné que le spectre de la combinaison $CuCl_2$.(*p*-AB) a toutes les valeurs moindres dans le domaine de 3 500 à 3 100 cm^{-1}, par rapport à celles enregistrées pour la *p*-AB libre (tabl. 1), il faut considérer que les deux groupes $-NH_2$ sont en liaison coordinative. En même temps, la valeur de la bande amide I augmente de 1 625 cm^{-1}, dans la *p*-AB libre, à 1 652 cm^{-1}, dans l'amide liée dans le complexe. Si la *p*-AB à l'état solide est dimérisée, quand il se forme le complexe, les liaisons d'hydrogène se défondent et les deux atomes d'azote de la *p*-AB se lient de façon coordinative à un atome de cuivre différent chacun. Dans ces conditions il se forme un polymère qui peut être représenté comme suit :

VIII



le rapport de combinaison étant maintenu.

On peut conclure que les aminobenzamides-*o*-,*m*-, *p*- à l'état solide sont dimérisées par des liaisons d'hydrogène intermoléculaires. Le groupe $-NH_2$ substitué sur le cycle benzénique, est libre dans la *m*-AB et la *p*-AB, mais dans l'*o*-AB il est possible aussi une liaison d'hydrogène intramoléculaire entre l'H de la fonction $-NH_2$ du cycle benzénique et l'O carbonylique (II).

Dans le complexe $CuCl_2$.(*o*-AB), à liaison coordinative participe probablement tout le groupe amidique  $-\mathrm{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/\mathrm{O}}{\backslash \mathrm{NH_2}}$ (III), mais dans le complexe $CuCl_2$.2(*o*-AB) seul l'atome d'azote amidique se lie au Cu (IV).

Dans la combinaison $CuCl_2$.2(*m*-AB), chaque molécule de *m*-AB se coordonne de manière bidentée, par les deux atomes d'azote, au même atome de cuivre (VI).

Dans le complexe $CuCl_2$.(*p*-AB), chaque atome de N de la molécule de l'amide se coordonne à un atome de cuivre différent, formant un polymère en chaîne (VIII).

Des faits constatés dans le présent travail, on peut déduire que les autres combinaisons des aminobenzamides avec différents sels métalliques[1,2] ont une structure semblable.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1475–1479 (1967)

ÜBER DIE BEWERTUNG DER CHEMISCHEN ANALYSEVERFAHREN*

C. LITEANU und I. AL. CRIŞAN

vom Lehrstuhl für Analytische Chemie der Babeş-Bolyai-Universität,
Cluj, str. Arany Janos, 11

Eingegangen am 20. Juni 1967

Für die Bewertung und den Vergleich der Analyseverfahren wird die Verwendung zweier neuer Parameter und zwar der Informationsmenge, welche von einer Analysemethode gegeben wird, um dem Preis der erhaltenen Informationseinheit vorgeschlagen.

In der heutigen Zeit verfügt der chemische Analytiker mit wenigen Ausnahmen über viele Analyseverfahren weshalb häufig die Frage nach der Auswahl des besten Verfahrens gestellt wird. Diese Auswahl ist nicht immer leicht, besonders, weil nicht alle für ein Analyseverfahren charakteristischen Faktoren genügend bekannt sind. Die Auswahl wird in einigen Fällen (wie z.B. in der Komplexometrie) auch durch das Vorhandensein vieler vom Standpunkt des Prinzips, der Ausführung, Reaktionen, Arbeitszeit und Apparatur sehr ähnlicher Methoden usw. erschwert. Ein solcher Fall ist jener der komplexometrischen Bestimmung des Fe^{3+} wofür bis zur Zeit sehr viele Verfahren angegeben wurden.

Dadurch, sowie auch durch die Notwendigkeit, die Analyseverfahren ständig zu verbessern und sie auf den von der Entwicklung der Wissenschaft und der Technik bedingten und bestimmten Stand zu bringen, ist es notwendig, eine wissenschaftliche Grundlage für die Bewertung und Auswahl der geeignetsten Verfahren zu schaffen. Nur auf diese Art kann entschieden werden, welches Analyseverfahren im weiteren Verlauf verwendet wird und welches nicht. Zwar hat auch bisher die analytische Praxis viele Methoden ausgewählt, aber die Einführung anderer, von allen Gesichtspunkten neuerer, vorteilhafterer Methoden im Vergleich zu den alten und längst überholten, welche jetzt noch verwendet werden, scheitert an Routine und Trägheit. Die alten Methoden, die oft viel Arbeit benötigen, werden auch aus dem einfachen Grund angewendet, weil noch kein sicheres Kriterium für die Auswahl der geeignetsten vorhanden ist.

Wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, ist die Bewertung eines Analyseverfahrens keine einfache oder leichte Aufgabe. Trotzdem besteht heute die Möglichkeit, zu einem wissenschaftlichen Kriterium der Bewertung der chemischen Analyseverfahren zu gelangen, wenn man den hauptsächlichen Parametern, die sie charakterisieren, Rechnung trägt, so wie Gottschalk[1] es versucht hat. Diese Parameter sind der Arbeitsbereich der Methode, Selektivität, Genauigkeit, Präzision, Bestimmungsgrenze, Empfindlichkeit, nötige Apparatur, Schwierigkeitsgrad, erforderliche Anzahl der Mitarbeiter, Arbeitszeit (Schnelligkeit), Preis der Reagenzien, Unterhaltskosten des Laboratoriums usw. Außer diesen Parametern gestattet eine Meßmethode auch ein chemisches Analyseverfahren, das eine Unbestimmtheit ausschaltet, eine gewisse Informationsmenge zu erhalten. Deshalb wird vorgeschlagen, daß einer der für die Analyseverfahren charakteristischen Parameter die von der jeweiligen Methode gelieferte Informationsmenge sein soll. Weil die meisten Parameter mit Ausnahme der Informationsmenge in letzter Instanz durch den Gesamtpreis der Analyse ausgedrückt werden können, wobei man als Grundlage die Einteilung der von der IUPAC genehmigten Methe den für jeden Arbeitsbereich nimmt, welche sich auf den Arbeitsbereich beziehen, also: Gramm, Centigramm-, Milligramm-, Mikrogramm-, Nanogramm- und Pikogrammethoden,[2] *schlagen wir vor, als Kriterium der Bewertung der chemischen und physikalischen Analyseverfahren den Preis der Informationsmenge zu verwenden, der durch die Bewertungsmethode erhalten wird.*

---

* Die Arbeit wurde bei der Dritten republikanischen Konferenz für Chemie, Timişoara, 17.–30. Juni 1966, mitgeteilt.

Im Falle der chemischen Analyse kann man eine von Brillouin[3] gegebene Überlegung für das Messen von Längen, bei denen die erhalten Informationsmenge von der Formel:

$$I = k \ln \frac{L}{\Delta} \tag{1}$$

gegeben ist, anwenden (wobei Δ der absolute Fehler und L der Bereich, in dem die gemessene Länge gefunden werden kann, bedeutet).

Im Falle einer chemischen Analyse ist bekannt, daß sich ein zu bestimmender Bestandteil in einem gewissen Verhältnis in der Probe befindet. Notiert man mit $\bar{X}$ das Mittel, welches bei der Bestimmung des Elementes erhalten wird, ist es offensichtlich, daß der Bereich in dem man mit der größten Gewißheit diesen Wert finden kann, zwischen 0 und $\bar{X}$ liegt ($\bar{X}$ kann Werte von z. B. zwischen 0% und höchstens 100% annehmen), während die Größe des Bereiches gerade durch $\bar{X}$ ausgedrückt wird. Nach Abschluß der Analyse erhält man eine Informationsmenge, die von der beseitigten Unbestimmtheit gegeben ist.

Nachdem durch das arithmetische Mittel die Größe des Bereiches, in dem das zu bestimmende Element enthalten ist, bestimmt wurde, ist es nötig, in bezug auf die beseitigte Unbestimmtheit den „Meßfehler" zu bestimmen, d.h. also das Längenintervall, in dem sich die gesuchte Größe befindet. Da im Falle eines Analyseverfahrens eine Reihe von Operationen durchgeführt werden, kann nicht von einem durch die Gradierung des Instruments gegebenen Meßfehler gesprochen werden. Man muß den statistischen Fehler der Methode in Betracht ziehen, welcher hier die Rolle des Instruments spielt.

---

[1] G. Gottschalk, „Statistik in der quantitativen chemischen Analyse", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1962.

[2] I.U.P.A.C., Section of Analytical Chemistry, Comission on Microchemical Techniques, *Pure Appl. Chem.*, **1**, 169 (1960).

[3] L. Brillouin, „La science et la théorie de l'information", Masson et C-ie, Paris, 1959, S. 196.

Aus der mathematischen Statistik ist bekannt, daß wenn der Fehler einer Bestimmung mit ε bezeichnet wird, durch Abweichung von arithmetischem Mittel also :

$$\varepsilon = |\overline{X} - X_i|$$

dann für eine Reihe von Bestimmungen mit einer normalen Verteilung um das arithmetische Mittel der mittlere Fehler η einer Bestimmung (Messung) durch den Ausdruck (2) gegeben wird[4];

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^{n} \varepsilon}{n} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot s = 0{,}7979.s \simeq 0{,}8.s \qquad (2)$$

und welcher als Meßfehler der Methode (des Instruments) angesehen werden muß. Hier ist :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\overline{X} - X_i)^2}{n-1}}$$

der mittlere quadratische Fehler einer Bestimmung (Standardabweichung).

Folglich ist die nach einem statistischen Meßversuch, wie z. B. einem Analyseverfahren erhaltene Informationsmenge durch folgenden Ausdruck gegeben :

$$I = k.\ \log \frac{\overline{X}}{0{,}7979.\ s} \simeq \log \frac{\overline{X}}{0{,}8.s.} \quad \text{(dezimale Einheiten)} \qquad (3)$$

(k wird hier gleich eins genomen). Aus dieser Formel geht hervor, daß gleichzeitig mit steigender Präzision der Methode, die durch s^2 charakterisiert wird, wie auch verständlich, die Informationsmenge wächst.

Um zwei Ergebnisse vom Standpunkt der Informationsmenge zu vergleichen, ist es selbstverständlich, daß die Analyse des gleichen Materials gemacht werden muß.

Wegen der zufälligen Fehler wird immer eine Differenz, sowohl zwischen den erhaltenen $\overline{x}$-Werten, als auch zwischen den s-Werten, also zwischen den Werten der erhaltenen Selektionsstandardabweichungen, vorhanden sein. Deshalb werden auch die I-Werte sehr verschieden sein.

Die Frage, die nun gestellt wird ist nun, ob der Unterschied zwischen zwei Werten der Informationsmenge I_1 und I_2, die durch Analyse desselben Materials nach zwei Methoden oder von zwei Chemikern in demselben Laboratorium, oder vor dem selben Chemiker in zwei Laboratorien erhalten wurde, zufällig oder kennzeichnend ist; mit anderen Worten, ob die beiden Informationsmengen I_1 und I_2 dieselbe Informationsmenge bilden oder nicht. Um diese Aufgabe zu lösen, müßte man sowohl das Kriterium F des Vergleichs zweier Dispersionen, als auch das Kriterium t (Student) des Vergleiches zweier arithmetischer

---

[4] K. P. Jakowlew, „Matematicheskaja obrabotka resultatov ismerenii", Gostekhisdat, Moskau, Leningrad, 1950, S. 184.

Mittel anwenden. Nur in dem Fall, daß sich wohl die Dispersionen s_1^2 und s_2^2 als auch die arithmetischen Mittel $\overline{X}_1$ und $\overline{X}_2$ nur zufällig unterscheiden, werden sich auch die beiden Informationsmengen I_1 und I_2 nur zufällig unterscheiden. Wenn sich sowohl die beiden Dispersionen s_1^2 und s_2^2, als auch die beiden Mittel $\overline{X}_1$ und X_2, oder nur die Dispersionen, oder nur die arithmetischen Mittel nicht nur zufällig als verschieden erweisen, dann ist es offensichtlich, daß sich die beiden Informationsmengen I_1 und I_2 grundlegend unterscheiden und verschiedene Informationen liefern.

Mit Hilfe der auf diese Art definierten Informationsmenge kann man leicht die Kosten A, der bei einer chemischen Analyse erhaltenen Informationseinheit berechnen:

$$A = \frac{C}{I} \text{ (Währungseinheiten/dezimale Informationseinheiten)} \quad (4)$$

wobei C die zur Erhaltung der Informationsmenge I erforderliche Zahl der Währungseinheiten darstellt.

Der Preis C der Analyse (in Währungseinheiten ausgedrückt) wird durch die Summe folgender Ausgaben berechnet:

1. Der Lohn des für die Arbeitszeit (Dauer der Analyse) nötigen Personals, das für die geprüfte Methode erforderlich ist.
2. Die Unterhaltskosten des Laboratoriums für die Dauer der Analyse (Gas, Wasser, elektrische Energie usw.).
3. Die Amortisationskosten des Laboratoriums für die Dauer der Analyse (Gebäude, Einrichtung, Apparatur, Geräte, Glas usw.).
4. Der Preis der gebrauchten Reagenzien.
5. Andere Ausgaben (Verwaltungs- und Versicherungsspesen usw.) für die Ausführung und die Dauer der Analyse.

Mit dem Problem des Preises der Analyse haben sich mehrere Verfasser [1,5,6] beschäftigt, es wurde aber noch keine allgemeine Lösung gefunden. Was die Kostenpreisberechnung einer Analyse betrifft, wäre es notwendig ein einheitliches Übereinkommen zu treffen, welches eventuell von der Abteilung für Analytische Chemie der IUPAC durchgeführt werden könnte.

Mit Hilfe dieses neuen Parameters können alle chemischen Analyseverfahren richtig und umfassend bewertet und objektiv untereinander verglichen werden, wenn folgende statistischen Arbeitsbedingungen befolgt werden:

a) Die Messungen müssen voneinander unabhängig sein, es darf somit keine Korrelation zwischen den Einzelergebnissen X_i herrschen.

b) Die durchschnittliche Selektionsprobe muß für das zu analysierende Material repräsentativ sein.

Neben der Bewertung eines oben beschriebenen — relativ viel Arbeiter erfordernden — Analyseverfahrens, ist die Bewertung eines Analyseverfahrens nur mittels der Informationsmenge leicht durchzuführen und man kann annehmen, daß es, besonders für die in der wissenschaft-

---

[5] L. T. Hallett, *Analyt. Chem.*, **29** (3), 47 A (1957).

[6] L. T. Hallett, *Analyt. Chem.*, **29** (4), 41 A (1957).

lichen Forschung angewendeten Analyseverfahren, ein befriedigendes Kriterium darstellt.

In der untenstehenden Tabelle werden die, bei der Berechnung der Informationsmenge bei Bestimmung des Phosphates als $Mg_2P_2O_7$ und also $BiPO_4$, erhaltenen Resultate gezeigt.[7]

Tabelle

Die Bestimmung des Phosphats aus einem Superphosphat

	Bestimmung als :	
	$Mg_2P_2O_7$	$BiPO_4$
$\bar{X}$ (%)	18,02	18,03
s	$4{,}92 . 10^{-2}$	$3{,}05 . 10^{-2}$
s^2	$2{,}42 . 10^{-3}$	$9{,}33 . 10^{-4}$
n	10	10
I	2,67 dez. Einh.	2,87 dez. Einh.
t	$t_{exp} = 0{,}58 < 2{,}10 = t_{0.95}$	
F	$F_{exp} = 2{,}54 < 3{,}18 = F_{0.95}$	

Bemerkung. Es erhellt, daß in diesem Fall der Unterschied zwichen den beiden Informationsmengen nur zufällig ist, wenn man = 0,95 annimmt

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Informationsmenge wird als Hauptparameter zur Charakterisierung eines Analyseverfahrens vorgeschlagen.

Als Kriterium der Bewertung eines Analyseverfahrens wird der Preis der Informationseinheit vorgeschlagen.

Zwei Methoden können vom Standpunkt der Informationsmenge nur dann verglichen werden, wenn mit demselben Material gearbeitet wird, und gleichzeitig das Kriterium t (für beide arithmetischen Mittel) und das Kriterium F (für beide Selektionsdispersionen) verwendet wird.

Es können nur Methoden verglichen werden, die sich auf denselben Arbeitsbereich des Analyseverfahrens beziehen.

---

[7] C. Liteanu, M. Vancea, M. Volușniuc, *Studii și Cercetări Chim. Fil. Cluj*, **8**, 251 (1957).

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 1481 – 1488 (1967)

PHOTOPOLYMÉRISATION DE L'ACRYLONITRILE EN PRÉSENCE DES COLORANTS RÉACTIFS COMME PHOTOSENSIBILISATEURS

CR. SIMIONESCU, D. FELDMAN et C. NOGHIN

Institut Polytechnique, Jassy, Calea 23 August, 11

Reçu le 22 juin 1967

On a étudié dans le présent travail l'activité photosensibilisatrice des colorants réactifs, appartenant aux groupes Cibacron, Procion, Remazol, dans le processus de polymérisation. Les expériences ont été effectuées à l'aide d'une source de radiations UV et en utilisant l'acrylonitrile comme monomère. Les données cinétiques obtenues ont permis de déterminer les constantes des vitesses de réaction et l'énergie d'activation dans le processus de polymérisation.

Il y a un grand nombre d'études qui traitent de la polymérisation des monomères vinyliques, en présence des photosensibilisateurs. Généralement, ces études montrent que les photosensibilisateurs avec ou sans agents réducteurs sont capables d'initier la polymérisation des monomères vinyliques sous l'influence des radiations lumineuses aussi bien dans un milieu aqueux, que dans d'autres milieux.

Des travaux antérieurs [1-3] ont relevé l'action photosensibilisatrice d'un important nombre de colorants sur les processus de la polymérisation du styrène et du métacrylate de méthyle. On peut aussi mentionner les différents groupements des colorants qu'on a déjà expérimentés tels que : le benzydine et ses dérivés, [4] les composés azoïques et diazoïques, [5,6] xantathes, [7] etc.

Fournissant son apport au développement de ce domaine Oster [8,9], a établi que les monomères vinyliques solubles dans de l'eau peuvent être polymérisés à l'aide des radiations du spectre visible, seulement en pré-

---

[1] K. Uebereiter et G. Sorge, *Z. Elektrochem.*, **57**, 795 (1953).

[2] C. H. Bamford et M. J. S. Dewar, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **65**, 613 (1949).

[3] N. Uri, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5808 (1952).

[4] W. E. Mochel, J. C. Crandall et J. H. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 494 (1955).

[5] F. M. Lewis et M. S. Matheson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 749 (1949).

[6] G. O. Pritchard et H. O. Pritchard, *Chem. Ind.*, 564 (1955).

[7] G. Delzenne, S. Toppet et G. Smets, *Bull. Soc. chim. belges*, **71**, 857 (1962).

[8] G. Oster, Travail présenté au « 122nd Annual Meeting of the American Chemica Society », Atlantic City, 15 sept., 1952, cité d'après *Photo-Engr.*, *4*, 173 (1953).

[9] G. Oster, *Nature*, **173**, 300 (1954).

sence des combinaisons réductrices, à savoir : le chlorure stanneux, l'acide ascorbique et le chlorhydrate de phénylhydrazine.

On a utilisé sur une échelle de plus en plus large les systèmes redox ayant à leur base des colorants et des agents réducteurs modérés. Ainsi, Watanabe et Koizumi [10,11] se fondant sur un travail d'Oster sur la polymérisation de l'acrylonitrile et faisant des recherches sur la cinétique du processus qui a lieu dans le système : diméthylformamide-acrylonitrile — l'eau-acryflavine et chlorure stanneux, ils ont trouvé que les ions de l'étain à valences impaires — Sn^+, Sn^{3+} — qui se forment dans ce système facilitent la réaction de polymérisation.

Oster et Mizoutani [12] ont réalisé des copolymères de l'alcool allylique avec acrylonitrile, photopolymérisation, en présence de l'acryflavine et de l'acide ascorbique, tandis que Tamiyama et Oster [13] ont eu recours, dans le même but, au système acryflavine-allylthiourée.

Sheriff et Santappa [14] ont obtenu des polymères vinyliques par photopolymérisation avec de l'uranine et de l'acide ascorbique.

Le problème de l'utilisation des colorants dans les processus de photopolymérisation est étudié par Delzenne [15,16] et Korsounovski [17] et d'autres auteurs. On ne trouve pas dans la littérature des données au sujet de l'utilisation des colorants réactifs comme photosensibilisateurs dans la polymérisation des monomères vinyliques.

Simionescu et Dimitriu [18-20] ont employé de tels colorants en vue de réaliser des copolymères greffés sur la cellulose et sur le polyvinylalcool avec acrylonitrile.

Le présent travail fournit des renseignements cinétiques en ce qui concerne la photopolymérisation de l'acrylonitrile (AN) avec des colorants réactifs (CR) du type remazol (R), cibacron (C), procion (P).

DONNÉES EXPÉRIMENTALES

La photopolymérisation AN a été réalisée avec une source de radiation UV de 125 watts dans une installation de quartz munie de moyens de thermostabilité et d'évacuation de l'air. Le système entier a été soumis aux radiations ultraviolettes produites par la lampe immersée dans une solution qui polymérise. On a utilisé dans tous ces cas des volumes égaux de réactants (45 ml de solution à colorant dans l'eau et 1—3 ml de l'AN).

Le monomère AN fabriqué par l'Union Chimique Belge a été préalablement bidistillé.

Les colorants utilisés comme photosensibilisateurs ont été soigneusement purifiés dans de l'alcool méthylique et par évaporation à sec.

Les photosensibilisateurs (tabl. 1) ont été introduits dans le système sous la forme de solutions aqueuses à concentration de $0{,}1^0/_{00}$.

---

[10] A. Watanabe st M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1086 (1961).

[11] A. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1562 (1962).

[12] G. Oster et Y. Mizoutani, *J. Polymer sci.*, **22**, 173 (1956).

[13] M. Taniyama et G. Oster, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 856 (1959).

[14] A. J. Md. Sheriff et M. Santappa, *J. Polymer Sci.*, **3**, 3131 (1965).

[15] G. Delzenne, *Ind. chim. belge*, **24**, 739 (1959).

[16] G. Delzenne, *Ind. chim. belge*, **30**, 679 (1965).

[17] G. A. Korsunovski, *Zhur. fiz. Khim.*, **32**, 1926 (1958).

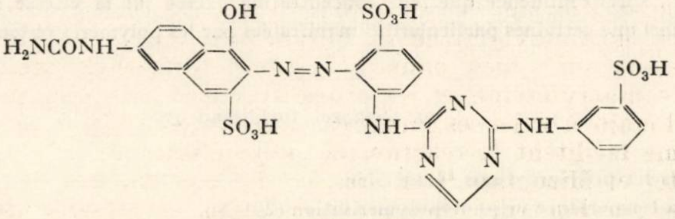
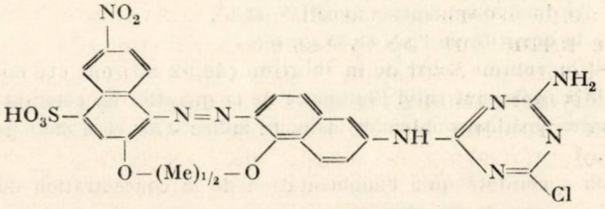
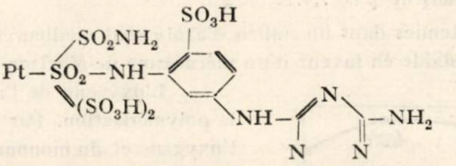
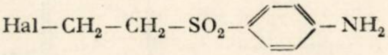
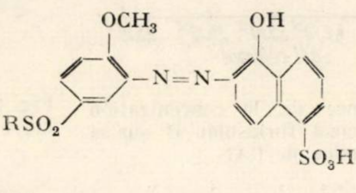
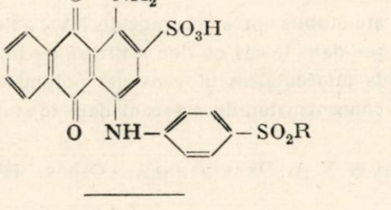
[18] Cr. Simionescu et S. Dimitriu, *Bul. Inst. Politeh. Iași*, **10** (14), 3—4 (1964).

[19] Cr. Simionescu et S. Dimitriu, brevet R.S.R. N° 43 486.

[20] Cr. Simionescu, D. Feldman et M. Hrihorov, *Rev. Chim. Acad.*, **7**, 1292 (1962).

Tableau 1

Les colorants utilisés comme photosensibilisateurs

Colorant	Formule	Conversion
Cibacron brillantorange G		23,69
Cibacron Schwartz BG	 Me = Cr, Co	23,84
Cibacron turkisblau G	 Pt = cupro-phtalocyanine	*40,25*
Cibacron gelb R	—	33,96
Procion écarlat GS	—	25,33
Procion brillantblau RS	—	24,11
Procion yellow 6GS	—	*29,81*
Remazol schwartz B		27,74
Remazol rot B		32,03
Remazol brillantblau R		33,73 39,53
Remazol turkisblau B	—	

La manière dont ces colorants se sont comportés en tant que photosensibilisateurs nous a fait utiliser pour l'étude cinétique le Remazol turkisblau B, le Cibacron turkisblau 2G et le Procion yellow 6GS, qui mènent à des conversions meilleures que celles fournies par les autres colorants du même groupe.

On a suivi l'influence que leur concentration exerce sur la vitesse de polymérisation de l'AN, ainsi que certaines particularités manifestées par les polymères obtenus.

a. Remazol turkisblau B

Dans les premiers essais, aussi bien

— la température de photopolymérisation (20±1°),

— la durée d'irradiation avec UV (3 h),

— la quantité de l'AN (1,55 g), que

— le volume total de la solution (46,92 ml) ont été constants.

On a également suivi l'influence de la quantité du colorant sur la conversion de l'AN. Les données cinétiques obtenues dans un milieu d'air et d'azote purifié sont présentées sur la figure 1.

On a constaté qu'à l'augmentation de la concentration du colorant correspond une quantité plus grande de polymère ; cette constatation est valable pour les quantités de Remazol turkisblau B qui ne dépassent pas 7,4.10^{-2} g/l.

Les conversions obtenues dans un milieu d'azote sont meilleures que celles obtenues en présence de l'air. Ce fait plaide en faveur d'un mécanisme de réaction radicalaire.

L'oxygène de l'air inhibe la réaction de la polymérisation. Par suite de l'interaction de l'oxygène et du monomère il résulte le péroxyde de monomère qui peut se diviser pendant le processus de polymérisation et former le péroxyde radicalaire[21].

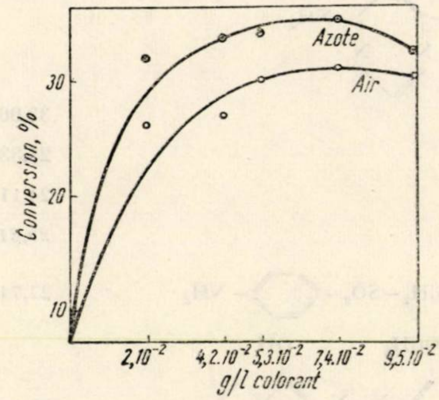


Fig. 1. — Influence de la concentration du colorant Remazol turkisblau B sur la conversion de l'AN.

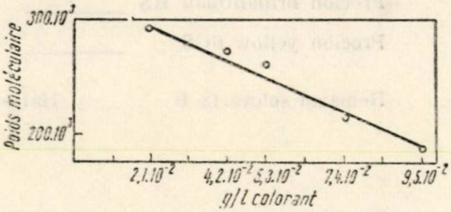


Fig. 2. — Variation des poids moléculaires moyens des polymères, en fonction de la concentration du colorant.

Les rendements ont été établis après le lavage du PAN à l'eau et le séchage à 60° jusqu'au poids constant. De même que dans le cas où l'on a utilisé les initiateurs usuels de la polymérisation radicalaire, les poids moléculaires moyens des polymères qui en résultent diminuent avec l'augmentation de la concentration du colorant dans le système (fig. 2).

---

[21] A. A. Strepiheev et V. A. Derevitkaia, « Osnov. Him. Vis. Soed. », Goshimizdat-Moscou, 1961, chap. V^{e}.

Les déterminations ont été effectuées à l'aide du viscosimètre (Ubbelohde), dans le DMSO et à la température de $35 \pm 1°$. On a appliqué la relation[22] $[\eta] = 0{,}263.10^{-3}.M^{0.77}$.

Il convient de remarquer qu'au cours de la polymérisation et grâce à une série de processus secondaires de photodestruction du PAN et d'une recombinaison des radicaux (signalée par nous dans un travail antérieur [20] on a favorisé l'apparition — tout près de la source de UV — d'un produit qui, d'après notre avis, étant insoluble dans les solutions du PAN, est réticulé. Ce polymère a été écarté de toutes nos expériences pour la détermination des poids moléculaires.

b. Cibacron turkisblau 2G

En maintenant constants les mêmes facteurs comme dans le cas précédent et en modifiant la concentration du colorant Cibacron turkisblau 2G on a obtenu les conversions représentées sur la figure 3.

On a constaté une augmentation sensible de la conversion de l'AN à la suite de l'accroissement de la quantité du colorant jusqu'aux valeurs de la concentration de $7{,}4.10^2$ g/l. Au-dessus de cette valeur on a enregistré une légère diminution, grâce à une série de processus possibles de photolyse. L'absence de l'oxygène dans le milieu de réaction favorise de plus grandes conversions. Les poids moléculaires des polymères obtenus varient de 180.10^3 à 300.10^3. On remarque une diminution linéaire si la quantité de photosensibilisateurs augmente (fig. 4).

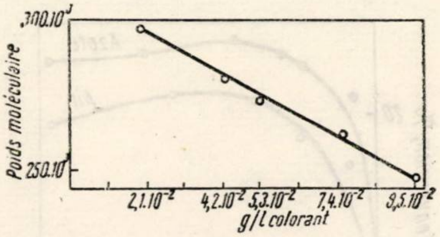


Fig. 4. — Variation des poids moléculaires moyens des polymères, en fonction de la concentration du colorant.

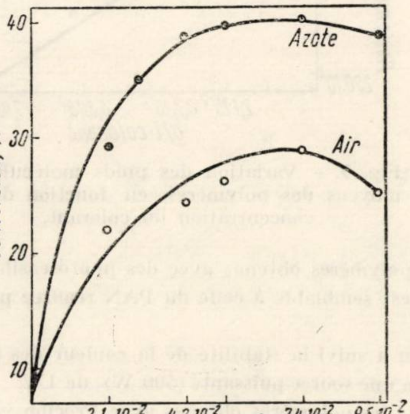


Fig. 3. — Influence de la concentration du colorant Cibacron turkisblau 2G sur la conversion de l'AN.

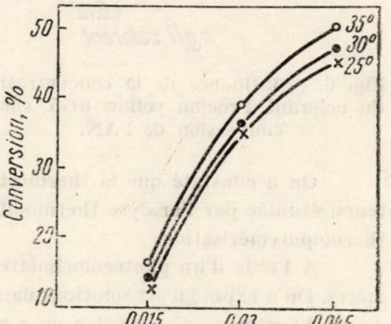


Fig. 5. — Influence de la concentration du monomère et de la température de polymérisation sur la conversion.

On a encore effectué 3 déterminations avec le même colorant (quantité constante de Cibacron turkisblau 2G) pour observer les effets de la concentration en monomère et de la température de photopolymérisation.

Les résultats sont présentés sur la figure 5.

---

[22] T. Kawat, *Kolloid-Z.*, **194**, 40 (1964).

On constate qu'aussi bien l'augmentation de la température (de 20° à 35°), que la concentration de l'AN font accroître la quantité du PAN. Le prolongement de la durée de photopolymérisation ne donne pas des rendements plus grands du PAN.

c. Procion yellow 6GS

Enfin, le comportement du Procion yellow 6GS a constitué l'objet d'autres expériences, effectuées dans les conditions d'une température constante ($20 \pm 1°$), d'une durée de la polymérisation de 3 heures et de la quantité de l'AN (1,55 g).

La figure 6 donne les résultats obtenus.

La figure 6 montre que l'augmentation de la conversion de l'AN s'élève jusqu'à la concentration de $5{,}3.10^{-3}$ g/l du colorant ; la diminution du rendement au-dessus de ces concentrations est plus accentuée que dans les cas antérieurs.

La présence de l'air n'est pas favorable dans ce cas aussi. Les quantités du PAN obtenues au cours du processus photosensibilisées avec le Procion yellow 6GS sont inférieures, quand il s'agit de concentrations égales en colorant, à celles réalisées avec Remazol turkisblau B et Cibacron turkisblau G. Le PAN obtenu se caractérise par des poids moléculaires du même ordre que ceux fournis au cours des processus photosensibilisés avec le Remazol turkisblau B (fig. 7).

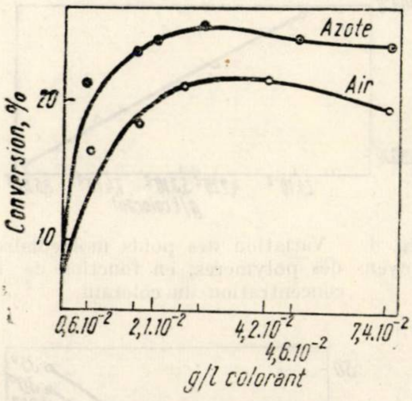


Fig. 6. — Influence de la concentration du colorant Procion yellow 6G5 sur la conversion de l'AN.

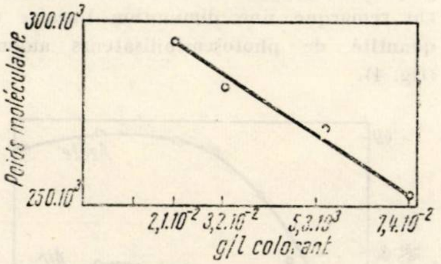


Fig. 7. — Variation des poids moléculaires moyens des polymères, en fonction de la concentration du colorant.

On a constaté que la thermostabilité des polymères obtenus avec des photosensibilisateurs, étudiée par l'analyse thermodifférentielle, est semblable à celle du PAN réalisée par la thermopolymérisation.

A l'aide d'un photocolorimètre FEK-M, on a suivi la stabilité de la couleur des polymères. On a exposé leurs solutions dans le DMSO à une source puissante (500 W) de UV. Après 30 minutes d'exposition on a remarqué que les polymères obtenus avec Procion yellow 6GS et Remazol turkisblau B deviennent incolores ; le PAN réalisé avec Cibacron turkisblau 2G, après 45 minutes d'exposition, change de couleur, de vert en jaune.

Dans une autre série d'expériences, on a étudié l'importance de l'agent réducteur ($FeSO_4$) dans le système.

L'utilisation de différents rapports de photosensibilisateur-agent réducteur, ne donne pas des conversions supérieures à celles réalisées sans agent réducteur.

d. L'étude spectrophotométrique des polymères

Les photosensibilisateurs et les polymères obtenus ont éte étudiés à l'aide d'un spectrophotomètre (IR) UNICAM SP-200. Partant d'une appréciation comparative du PAN obtenu dans le processus de photopolymérisation et du PAN réalisé par une polymérisation thermique, dans un milieu aqueux, on ne constate aucune différence essentielle. Dans d'autres déterminations du PAN + C, dans le domaine UV (le spectrophotomètre CF4DB Optica-Milano), on a établi, à l'aide des bandes spécifiques du colorant Cibacron turkisblau 2G, l'existence de liens chimiques entre le polymère et le photosensibilisateur utilisé.

e. Les données cinétiques

On applique le schéma cinétique proposé par Oster [23] :

$$M + I \xrightarrow{h} R_1^{\cdot}$$

$$R_1^{\cdot} + M \xrightarrow[k_i]{k_1} R_1 - M^{\cdot}$$

$$R_1^{\cdot} - M + nM \xrightarrow[k_p]{} R_1 - M_{n+1}^{\cdot}$$

$$R_1 - M_n^{\cdot} + R_1 - M_m^{\cdot} \xrightarrow[k_t]{} P$$

$$R_1^{\cdot} \xrightarrow[k_d]{} S$$

où l'on a :

M = monomère ;
I = intensité de la lumière ;
$R_1^{\cdot}$; $R_1 - M^{\cdot}$; $R_1^{\cdot} - M_n$; $R_1 - M_m^{\cdot}$ — radicaux et macroradicaux ;
P = polymère ;
S = produit de la désactivation des radicaux ;
K_1 = constante de la vitesse de réaction de photo-initiation ;
K_i = constante de la vitesse de réaction d'interruption de l'accroissement ;
K_d = constante de la vitesse de la réaction de désactivation des radicaux.

La vitesse totale de la réaction de photo-initiation est donnée par l'équation suivante :

$$-\frac{dM}{dt} = k_p[M]\left\{\frac{k_1\, k_i\,[I]\,[M]^2}{k_t\,(k_i\,[M] + k_d)}\right\}^{1/2}$$

Si l'on remplace le rapport des constantes avec K, qui représente la constante de vitesse globale de la réaction de photopolymérisation, on arrive à :

$$-\frac{dM}{dt} = [K]\,[M]^2\,[I]^{1/2}$$

---

[23] G. Delzenne, *Ind. chim. belge*, **24**, 739 (1961).

et par intégration il résulte :

$$\frac{M_0 - M}{M_0 M} = K\,[I]^{1/2}\,t$$

En traçant la variation du rapport $\frac{M_0 - M}{M_0 M}$, fonction du temps de réaction (t), on obtient les valeurs pour $K\,[I]^{1/2}$ à différentes températures.

En considérant la valeur de $[I]^{1/2}$ invariable pendant la réaction, on obtient les valeurs pour K, conformes au tableau 2. A l'aide de la relation d'Arrhénius et des valeurs du tableau 2, on peut calculer l'énergie d'activation de la réaction de photopolymérisation de l'AN.

$$E = 10{,}5 \text{ kcal/mole.}$$

Tableau 2

Les valeurs du K dans le processus de la polymérisation de l'AN avec le colorant Cibacron turkisblau 2 G dans le milieu inerte

Température de photopolmérisation	20°	25°	30°
$K[I]^{1/2}$	$4{,}13.10^{-6}$	$5{,}8.10^{-6}$	$7{,}3.10^{-6}$

CONCLUSION

Les colorants réactifs qui appartiennent aux groupes Cibacron, Procion, Remazol manifestent, sous l'influence des radiations UV, une activité photosensibilisatrice évidente dans les processus de polymérisation de l'AN.

Les conversions réalisées dans un milieu d'azote sont supérieures à celles obtenues dans l'air, ce qui atteste que l'oxygène ne contribue pas à l'activation de la réaction étudiée.

Les photosensibilisateurs employés donnent la possibilité d'obtenir des polymères ayant des poids moléculaires relativement grands, de l'ordre $150.\ 10^3 - 300.10^3$.

L'étude spectrophotométrique des polymères a montré que les colorants utilisés pour l'initiation de la polymérisation entrent dans leur constitution. On a calculé l'énergie d'activation de la photopolymérisation en présence du colorant Cibacron turkisblau 2G et les constantes de vitesse de réaction de la photopolymérisation à différentes températures (20°–30°).

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1489–1493 (1967)

POLYPYRAZOLES-AMIDES

C. CHIRIAC, L. STOICESCU-CRIVETZ et I. ZUGRĂVESCU

Institut de Chimie macromoléculaire « P. Poni » de l'Académie, Filiale de Jassy,
Aleea Grigore Ghica Vodă, 41 A

Reçu le 26 juin 1967

On a synthétisé par polycondensation interfaciale, des polypyrazoles-amides, à poids moléculaire élevé, à partir des chlorures des acides-3,5-pyrazoles dicarboxyliques et des diamines (éthylène-, hexamétylène- *p*-phénylène-diamines et pipérazine). Les polymères possèdent une viscosité inhérente supérieure à 0,5, ils sont solubles dans le *m*-crésol, et l'acide sulfurique. Les points de fusion sont estimés au-dessus de 300°. Les analyses thermogravimétriques ne montrent pas des pertes en poids jusqu'à environ 400°.

INTRODUCTION

Les synthèses de nouveaux polymères, effectuées au cours des dernières années, et l'étude de leurs propriétés ont confirmé l'hypothèse que la stabilité thermique et oxydative des polymères est due à l'existence des unités aromatiques et hétéroaromatiques dans la chaîne macromoléculaire. La stabilité thermique n'est pas influencée tant par la nature de l'hétérocycle, que par la nature des groupements connectants des unités de la chaîne. Les groupements les plus résistants sont les imidazoles, les imides et les amides. [1]

Dans notre laboratoire on a étudié plusieurs réactions de polycondensation, en vue d'obtenir des polymères hétéroaromatiques thermorésistants. [2–4] Nous avons choisi les réactions qui nécessitent des monomères de structures variées, accessibles par synthèse, et qui permettent la corrélation des propriétés des polymères avec leurs structures.

Dans le présent travail on donne la préparation et les propriétés de quelques polymères contenant des anneaux pyrazoliques et aromatiques liées par des groupements amidiques. Korshac[5] a utilisé pour la synthèse des polypyrazoles la réaction de condensation des β-dicétones avec les hydrazines. Un autre type de polypyrazoles a été réalisé par Schaefer et Bertram par la polycondensation des dihydrazines avec le tétraacétylène-éthane.[6] Nous avons effectué la synthèse des polypyrazoles par la réaction de polycondensation interfaciale des chlorures des acides-1-phényl-3,5-pyrazole- dicarboxyliques et 1-phényl-4-brom-3,5-pyrazole-dicarboxyliques avec les diamines suivantes : éthylène-, hexaméthylène-, *p*-phénylène-diamines et pipérazine. La symétrie des positions des groupements réactifs et la substitution du hydrogène N du cycle pyrazole sont des conditions qui peuvent favoriser la stabilité des polymères. De même la stabilité du cycle pyrazole garantit l'intégrité de la chaîne du polymère à des températures élevées.

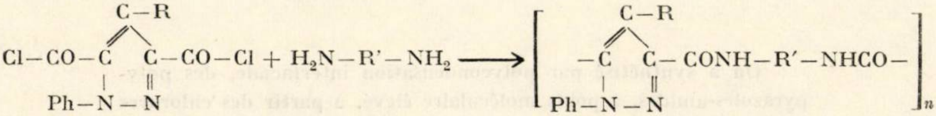
---

[1] F. Dawans et C. S. Marvel, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3549 (1965).

[2] L. Stoicescu-Crivetz, G. Caraculacu et I. Zugrăvescu, « International Symposium Macromol. Chem. », 1965, Preprint 277.

[3] L. Stoicescu-Crivetz, E. Mântăluţă, G. Neamţu et I. Zugrăvescu, *Revue Roumaine Chim.*, **11**, 1127 (1966).

[4] G. Caraculacu et I. Zugrăvescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 291 (1967).



I II III

a. $R = H$	a′. $R' = (CH_2)_2$	a. $R=H$, $R' = (CH_2)_2$
b. $R = Br$	b′. $= (CH_2)_6$	b. ,, $(CH_2)_6$
	c′. = pipérazine	c. ,, pipérazine
	d′. $= p-C_6H_4$	d. ,, $p-C_6H_4$
		e. $R=Br$ $R' = (CH_2)_2$
		f. $R=Br$ $= (CH_2)_6$
		g. ,, = pipérazine
		h. ,, $= p-C_6H_4$

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

La polycondensation a été effectuée en ajoutant la solution de I dans le chloroforme, à la solution de la diamine dans l'eau, contenant du hydroxyde de sodium comme accepteur d'acide. On a utilisé des solutions diluées de réactifs de haute pureté, et en quantités équivalentes. La viscosité du polymère est influencée par l'efficacité de l'agitation, par la concentration en réactifs et le rapport eau-solvant organique.[7] Il suffit de 30—45 minutes pour achever la polycondensation à la température ordinaire. On a obtenu les polymères III, en poudres blanches, à l'exception des IIId et IIIh qui ont une couleur plus foncée. Comme on pouvait s'y attendre, le caractère des unités comprises entre les cycles pyrazoles R′ (III) affectent les propriétés des polymères ; les IIId et IIIh ne présentant que des unités aromatiques sont les plus stables, leurs points de fusion sont plus élevés et ont un faible degré de solubilité dans les solvants usuels.

La solubilité des polymères diminue de IIIa à IIId et de IIIe à IIIh.

Ceux qui contiennent des unités aliphatiques sont solubles dans la diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, l'acide formique, tandis que pour les IIId et IIIh, les seuls solvants sont le *m*-crésol et l'acide sulfurique.

---

[5] V. V. Korshac, E. S. Krongauz et A. M. Berlin, *J. Polymer. Sci.*, **A3**, 2425 (1965).

[6] J. P. Schaefer et J. Bertram, *Polymer Letters*, **3B**, 95 (1965).

[7] V. E. Shahoua et V. M. Eareckson, *J. Polymer. Sci.*, **137**, 343 (1959).

La solubilité décroît avec un point de fusion croissant :

Les points de fusion augmentent de IIIa à IIId, et de IIIe à IIIh étant situés entre 240–350° (tabl. 1).

Nous avons étudié *la stabilité thermique* des polypyrazoles, sous courant d'air et à la pression atmosphérique. Le tableau 1 permet de constater que la stabilité varie de la même manière que la fusibilité, IIId et IIIh perdent 4% de leurs poids vers 400° étant les plus stables de la série. On trouve des stabilités comparables pour les polymères contenant du brome, dans la position 4 du cycle pyrazole.

La viscosité inhérente a été déterminée dans du *m*-crésol à 20°, conc. 0,5%. Les viscosités se situent entre 0,5 et 1, étant plus grandes que les autres données de la littérature. [5] Nous attribuons cette grande viscosité à la méthode de polycondensation interfaciale, qui conduit généralement à des polymères à poids moléculaires élevés. La pureté des réactifs et le type de solvant organique dissolvant l'acide sont des variables importantes qui influent sur le poids moléculaire. La structure proposée pour les polypyrazoles-amides, comme elle résulte de la réaction, à la température ordinaire, a été confirmée par les analyses élémentaires et les spectres en infrarouges. Les bandes d'absorption dans la région de 1500–1510 cm^{-1}, signalées dans la bibliographie des pyrazoles,[8, 9] sont présentes dans tous les spectres des polymères préparés par nous. De même nous trouvons les bandes à 1640–1650cm^{-1} caractéristiques pour la liaison CONH (tabl. 2).

Nos essais préliminaires ont montré que les polymères IIIa, b, e, f contenant des groupements méthyléniques dans la chaîne peuvent former des films et des fibres. Les fibres ont été préparées par le filage du polymère à l'état fondu ; elles sont transparentes, élastiques et résistantes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1. *L'acide-1-phényl-3,5-pyrazoldicarboxylique* a été préparé par la condensation de l'acétylacétone avec la phénylhydrazine,[10] suivie de l'oxydation à permanganate de potassium du dérivé 3,5-diméthylpyrazole. [11] P. fus. à 266° de l'eau.

2. *L'acide-1-phényl-4-brome-3,5-pyrazol-dicarboxylique.* A une solution de 4,64 g (0,02 mole) 1 et 3,36 g (0,08 mole) d'acétate de sodium anhydre dans 90 ml d'acide acétique glacial on ajoute goutte à goutte 3,20 g (0,04 mole) de brome, sous agitation. On laisse 24 h à température ambiante, on distille le solvant. Le produit obtenu est cristallisé dans l'eau. P. fus. à 244°, rendement 84%.

3. *Le dichlorure de l'acide 1* a été obtenu par l'action du chlorure de thionyle sur 1, en présence de la diméthylformamide. On fait chasser sous vide le chlorure de thionyle, on filtre et on lave à l'éther de pétrole. P. fus à 95° (éther de pétrole).

---

[8] C. S. Rondestvedt et P. K. Chang, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 6533 (1955).
[9] C. R. Hauser et C. E. Cain, *J. Org. Chem.*, **23**, 1142 (1958).
[10] A. Combes, *Bl.*, **48**, 471 (1889).
[11] L. Balbiano, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **23**, 1449 (1890).

$C_{11}H_6N_2O_2Cl_2$ (268) *Calculé* : C 49,05 ; H 2,20 ; N 10,50%

Trouvé : C 49,27 ; H 2,43 ; N 9,81%

4. *Le dichlorure de l'acide 2*, préparé de la même manière que 3.
P. fus. à 105°.

$C_{11}H_5N_2O_2Cl_2Br_2$ (347) *Calculé* : C 38,04 ; H 1,44 ; N 8,07%

Trouvé : C 38,18 ; H 1,40 ; N 7,90%

Polycondensation interfaciale

A une solution de la diamine II (1mole) dans l' eau contenant d'hydroxyde de sodium (2moles) agitée mécaniquement, on ajoute rapidement la solution de dichlorure I (1mole) dans du chloroforme. On atteint le poids moléculaire maximum et le rendement est le plus élevé, lorsque les deux réactifs sont purs et secs, et qu'ils sont amenés ensembles en quantités équivalentes, aux environs de la zone de réaction proche de l'interface. Le polymère précipite rapidement ; on poursuit l'agitation à la température ambiante pendant 45 minutes. Le produit est centrifugé, essoré, lavé à l'eau, puis au chloroforme, et séché sous vide.

Exemple : Polymère IIIb. Dans un ballon, muni d'un agitateur efficient, on introduit une solution de IIb, 1,16g dans 500 ml de l'eau contenant 0,8 g d'hydroxyde de sodium. A cette solution on verse à la fois, sous agitation énergique 2,68 g de Ia, dissous dans 200 ml de chloroforme. Après quelques instants on observe l'apparition d'un précipité, on maintient l'agitation encore 40—45 minutes. On sépare à la centrifuge le produit formé, on filtre, on lave à l'eau, puis au chloroforme et on sèche *in vacuum* à 100°. Poudre blanche, insoluble dans les solvants usuels, soluble dans de l'acide formique, de l'acide sulfurique et du *m*-crésol. Pour l'étude thermogravimétrique, on soumet la poudre à un traitement thermique à 200°, sous vide, pendant 8—10 h. On peut constater par l'examen des spectres en infrarouge, que ce traitement n'altère pas les polymères.

Les tableaux 1 et 2 résument les données concernant les polymères préparés dans le présent travail.

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées par M. M. Bostan que nous remercions vivement.

Tableau 1

Caractérisation des polypyrazoles-amides III

Polymère	R	R′	P fus 0°	η.inh. 20° 0,5 %m. crésol	A.T.G. perte en poids % 300°	400°	500°
IIIa	H	$(CH_2)_2$	255—258	0,47	2,40	56,08	
IIIb	H	$(CH_2)_6$	239—250	0,55			
IIIc	H	pipérazine	274—278	0,60	4,10	8,20	48
IIId	H	$p-C_6H_4$	317—324	1,01	2,08	5,20	24
IIIe	Br	$(CH_2)_2$	256—260	0,35	2,40	50,00	
IIIf	Br	$(CH_2)_6$	244—249	0,68			
IIIg	Br	pipérazine	263—269	0,85	1,18	9,50	
IIIh	Br	$p-C_6H_4$	332—337	0,87	1,26	3,40	41

Tableau 2

Analyses et spectres en infrarouges des polypyrazoles III

N°	Formules	Analyses						Spectres en IR (KBr) cm^{-1}
		C%		H%		N%		
		calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	
IIIa	$C_{13}H_{12}N_4O_2$	61,00	61,88	4,70	4,25	21,80	20,30	1560–1660, 1510
IIIb	$C_{17}H_{20}N_4O_2$	65,40	64,18	6,40	6,17	17,94	16,94	1560–1660, 1508
IIIc	$C_{15}H_{14}N_4O_2$	63,90	64,80	4,90	3,86	19,80	18,70	1540–1640, 1500
IIId	$C_{17}H_{12}N_4O_2$	67,11	66,31	3,90	3,64	18,40	16,60	1540–1660, 1510
IIIe	$C_{13}H_{11}N_4O_2Br$	46,50	45,73	3,20	3,80	16,70	16,63	1560– 1500
IIIf	$C_{17}H_{19}N_4O_2Br$	52,11	51,66	4,80	4,98	14,30	14,92	1560–1660 1508
IIIg	$C_{15}H_{13}N_4O_2Br$	49,90	49,65	3,60	3,60	15,40	15,52	1550–1660 1510
IIIh	$C_{17}H_{11}N_4O_2Br$	53,20	53,90	2,80	3,52	14,30	15,15	1530–1660 1510

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1495–1501 (1967)

THE ÉTARD REACTION. IV[1]

OXIDATION OF ETHYLBENZENE WITH CHROMYL CHLORIDE

C. N. RENȚEA, MARINA RENȚEA, ILEANA NECȘOIU and C. D. NENITZESCU

Institute of Organic Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania, Bucharest, str. Polizu, 1

Received September 4, 1967

Decomposition of the Étard complex of ethylbenzene by water yielded phenylacetaldehyde and acetophenone in equal proportions, along with styrene and benzaldehyde. The same products were obtained by treatment of styrene with chromyl chloride and hydrolysis of the complex, phenylacetaldehyde being the major product. Chromyl chloride oxidation of epoxyphenylethane yielded benzaldehyde and phenylacetaldehyde and a trace of acetophenone. Presumably all these compounds result from a common intermediate possessing an epoxide-like structure. The mechanism of these reactions is discussed.

Étard [2] obtained in 1881 from ethylbenzene and chromyl chloride a complex with the composition $C_8H_{10} . 2\ CrO_2Cl_2$. According to his observations, this compound gave on decomposition with water only phenylacetaldehyde, in high yield. For a long time this reaction was accepted as a convenient method for the preparation [3] of phenylacetaldehyde. Nevertheless, Miller and Rhode [4] in 1890 could isolate from the Étard complex of ethylbenzene only benzaldehyde and acetophenone. On the contrary, Wheeler [5] found on decomposition of the Étard complex of ethylbenzene, acetophenone and phenylacetaldehyde, in equal amounts (identified and analysed as 2,4-dinitrophenylhydrazons), but no benzaldehyde.

In the present paper an exact analysis of the reaction products is attempted. (Table 1 and Fig. 1).

The Étard complex of ethylbenzene was prepared, in carbon tetrachloride as a solvent, at 0°, and decomposed with water at the same temperature, under the conditions described in a previous paper. [1] The mixture of the oxidation products was analyzed by v.p.c., immediately after work-

---

[1] Part III: C N. Rențea, I. Necșoiu, M. Rențea, A. Ghenciulescu and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, **22**, 3501 (1966).

[2] A. Étard, *Ann. Chim. Phys.*, [5] **22**, 246 (1881).

[3] E. g.: R. Stoermer, in J. Houben, "Die Methoden der organischen Chemie", vol. 2, ed. III, G. Thieme, Leipzig, 1925, p. 7.

[4] W. von Miller and G. Rhode, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **23**, 1078 (1890).

[5] O. H. Wheeler, *Canad. J. Chem.*, **38**, 2137 (1960).

Table 1

Products of the Étard reaction of ethylbenzene, styrene and epoxyphenylethane

Starting material Products mole %	Ethylbenzene 1	Styrene 2	Epoxy-phenylethane 3
$C_6H_5-CH=CH_2$	4.6	0	0
$C_6H_5CH=O$	10	21.1	51.4
$C_6H_5-CH_2-CH=O$	42	76.5	48.6
$C_6H_5-CO-CH_3$	43	2.4	traces
Yields [4]	75.3	69.15	52

1. Complex prepared at 0° and decomposed at 0° with water. (Found : C, 22.47; H, 3.38; Cl, 37.52; Cr, 24.05. Calcd. for $C_8H_{10}O_4Cr_2Cl_4$: C, 23.10; H, 2.42; Cl, 34.09; Cr. 25.00%).

2. Styrene dropped in chromyl chloride solution in CCl_4 at 0°. The complex decomposed with water at 0°. (Found : C, 32.97; H, 2.99; Cl, 28.90; Cr, 21.82. Calcd. for $C_8H_8O_2CrCl_2$: C, 37.09; H, 3.11; Cl, 27.37; Cr, 20.07%).

3. Chromyl chloride introduced at 0°; the reaction mixture decomposed with water at 0° without isolation of the complex.

4. All yields are based on chromyl chloride introduced into the reaction.

ing-up. In the decomposition mixture kept for 3 days under argon, at room temperature, the amount of phenylacetaldehyde decreased to nearly 60% of the initial value. The composition of the reaction mixture was determined by gas-chromatography and verified with authentic samples. The three main reaction products, benzaldehyde, phenylacetaldehyde and acetophenone, were isolated by preparative v.p.c. and identified by comparing their IR spectra with those of authentic samples. On the other hand, the aldehydes were oxidized with silver oxide to the corresponding acids (benzoic acid and phenylacetic acid, respectively) and their methyl esters identified by v.p.c.

The four reaction products, styrene, benzaldehyde, phenylacetaldehyde and acetophenone, were in the ratio 1 : 2 : 10 : 10 approximately, as shown in Table 1. When the ethylbenzene complex is decomposed with a saturated aqueous solution of sulphur dioxide, at 0°, small amounts of α-phenylethanol also resulted, in addition to the compounds mentioned above. In the carbon tetrachloride solution, after the filtration of the Étard complex, high boiling products were also found. They have been identified as Friedel-Crafts type condensation products, as shown in the following paper (Part V [6]).

The presence of phenylacetaldehyde, a product of oxidation at C_β, in the same yield as acetophenone (a product of benzylic oxidation), can be best explained by the transposition of an epoxide intermediate of the type discussed in the case of the Étard oxidation of *n*-propylbenzene. [1] Besides, it was long before known that the transposition of epoxyphenylethane catalyzed by metals [7] or acids [8], leads to phenylacetaldehyde.

---

[6] Part V : I. Necșoiu, A. Ghenciulescu, M. Rențea, C. N. Rențea and C. D. Nenitzescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1503 (1967).

[7] E. Fourneau and M. Tiffeneau, *Compt. rend.*, **140**, 1595 (1905).

[8] A. Breuer and Th. Zincke, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **11**, 1402 (1878).

To confirm this hypothesis, we undertook the study of the Étard complex of styrene and of epoxyphenylethane.

The reaction of styrene with chromyl chloride was studied by Henderson and Gray, [9] which noticed the formation of an Étard complex with the composition $C_8H_8 . 2\,CrO_2Cl_2$. By decomposing this complex with an aqueous solution of sulphur dioxide, they could isolate benzaldehyde, traces of phenylacetaldehyde and an unidentified coloured, oily product. By reversing the usual order in which the reactants are mixed up, in order to avoid local overheating which could lead to polymerization, we have been able to isolate a light-brown complex when dry. The elemental analysis indicated the approximate composition $C_8H_8 . CrO_2Cl_2$.

When decomposed by water at 0°, under the same conditions as for the complex of ethylbenzene, the complex of styrene yielded a mixture of compounds containing benzaldehyde, phenylacetaldehyde and acetophenone, in the ratio 10 : 32 : 1 (Table 1 and Figure 1). Although the decomposition mixture is slightly lacrimatory, no chloroacetophenone could be detected by v.p.c.

Epoxyphenylethane, when treated with 1 mole of cromyl chloride under the conditions of Étard reaction, gave, after decomposition with water, benzaldehyde and phenylacetaldehyde in the approximate ratio 1 : 1, with only traces of acetophenone.

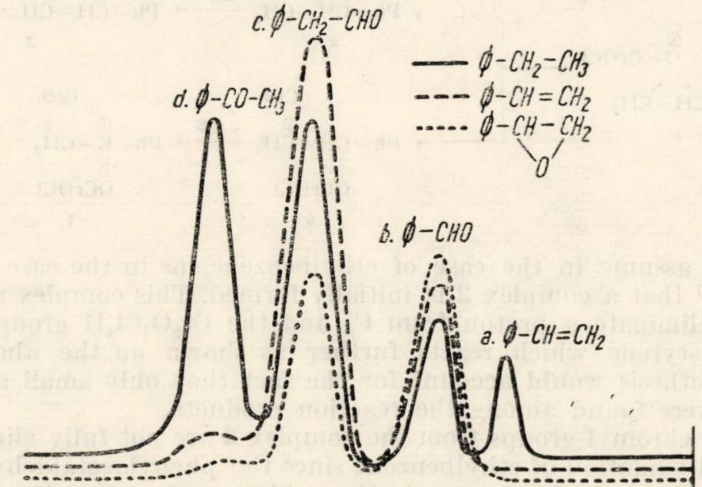


Fig. 1. — Vapour phase chromatogram of the reaction products resulting from the chromyl chloride oxidation of ethylbenzene, styrene and epoxyphenylethane.

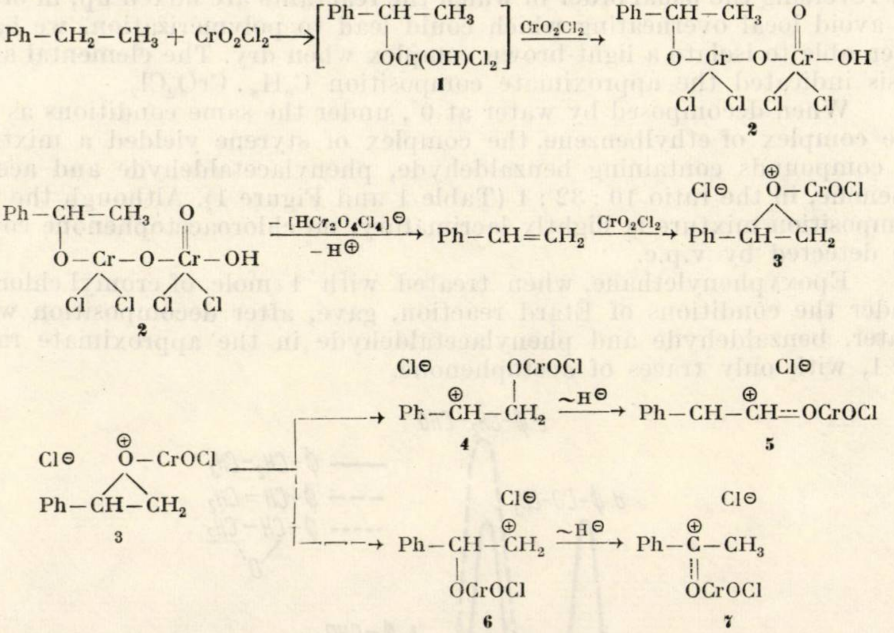
It can be seen from the Figure 1 and Table 1 that β-oxidation (phenylacetaldehyde formation) is more pronounced in the case of styrene and epoxyphenylethane than in the case of 1-phenyl-1-propene and 1,2-epoxy-1-phenylpropane.[1] The fact can be accounted for by applying to

---

[9] G. G. Henderson and T. Gray, *J. Chem. Soc.*, **85**, 1041 (1904).

Winstein's rule [10] for the opening of oxirane rings in acid catalysis or for their transposition to carbonyl derivatives : the epoxy ring opens so that to give rise to the most stable carbonium ion.

The ring opening of the epoxy intermediate **3** leads very probably to the secondary (benzylic) carbonium ion **4**, more stable than **6**. The β → α hydride shift in **4** leads to complex **5**, which affords on hydrolysis phenylacetaldehyde, the main reaction product.



Ph−CH₂−CH₃ + CrO₂Cl₂
Ph−CH−CH₃
OCr(OH)Cl₂
1
CrO₂Cl₂
Ph−CH−CH₃ O
O−Cr−O−Cr−OH
Cl Cl Cl Cl
2
− [HCr₂O₄Cl₄]⊖
− H⊕
Ph−CH=CH₂
CrO₂Cl₂
Cl⊖
⊕ O−CrOCl
Ph−CH−CH₂
3
Ph−CH−CH₂
OCrOCl
4
~H⊖
Ph−CH−CH=OCrOCl
5
Ph−CH−CH₂
OCrOCl
6
Ph−C−CH₃
OCrOCl
7

We assume in the case of ethylbenzene, as in the case of propylbenzene, [1] that a complex **2** is initially formed. This complex may subsequently eliminate a proton from C_β and the $Cr_2O_4Cl_4H$ group from C_α, yielding styrene which reacts further as shown on the above Chart. This hypothesis would account for the fact that only small amounts of styrene were found among the reaction products.

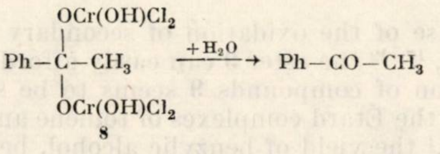
The chromyl groups from the complex **2** are not fully eliminated in the Étard oxidation of ethylbenzene since the phenylacetaldehyde : acetophenone ratio is 1 : 1, whereas in the oxidation of styrene it is 32 : 1 (see Table 1). Acetophenone could also be produced by oxidation of α-phenylethyl alcohol resulted from the hydrolysis of that part of the complex **2** which did not undergo elimination. This is confirmed, as in the diphenylmethane, toluene and *n*-propylbenzene oxidation, [11] by the presence of α-phenylethyl alcohol among the products of decomposition with saturated, cold aqueous solution of sulphur dioxide.

---

[10] S. Winstein and R. B. Henderson, "Heterocyclic Compounds", vol. 1 ; Wiley, New York, 1950, p. 1.

[11] I. Necşoiu, V. Pşemeţchi, A. Ghenciulescu, C. N. Renţea and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, **22**, 3037 (1966).

In the Étard oxidation of ethylbenzene the elimination reaction from the complex **2**, yielding styrene and further, phenylacetaldehyde (by β-oxidation), may be competed by another reaction, yielding acetophenone (by α-oxidation). There are two possibilities which have to be considered for this competing reaction. One of them is based on Wheeler's observation [5,12] that only one molecule of chromyl chloride is involved in the rate-determining step of the reaction between a hydrocarbon and chromyl chloride. Then the hypothetical complex **1** would be formed first. The rapid reaction between the complex **1** and the second molecule of chromyl chloride may take place in two different ways. The second molecule of chromyl chloride can react with the Cr(IV) group to give the ordinary Étard complex **2**. But it could also react in the same way as the first one, that is by extracting another hydride from the same carbon atom (C_α), which is bearing the $-Cr^{IV}OCl_2(OH)$ group, with formation of a complex **8** corresponding to the general formula of Étard complexes. The hydrolysis of **8** would then afford acetophenone.

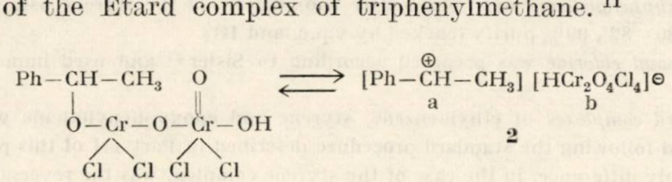


$$\underset{\substack{|\\ OCr(OH)Cl_2}}{\overset{\substack{OCr(OH)Cl_2\\ |}}{Ph-C-CH_3}} \xrightarrow{+H_2O} Ph-CO-CH_3$$

8

We have previously shown [1,11,13] why the structures of **8**-type are to be discarded. It is well known that triphenylmethane gives with chromyl chloride a complex which has the normal composition 1:2, and whose structure cannot be other than of **2**-type. [13] It is very improbable that passing from triphenyl- to diphenylmethane, toluene or ethylbenzene, the rapid reaction **1** → **2** may be competed by the reaction **1** → **8**, in which a second hydride is extracted from the same carbon atom. The differences between the reaction rates could not be so small as to escape kinetic measurements. [14,15]

Another supposition regarding the acetophenone formation is suggested by the equilibrium [**2**, ester] ⇄ [**2** a,b, ion-pair], which exists in the case of the Étard complex of triphenylmethane. [11]



$$\begin{array}{c} Ph-CH-CH_3 \quad \overset{O}{\|} \\ | \qquad\qquad\quad | \\ O-Cr-O-Cr-OH \\ Cl\;\;Cl\;\;Cl\;\;Cl \end{array} \rightleftarrows \underset{a}{[Ph-\overset{\oplus}{C}H-CH_3]}\;\underset{b}{[HCr_2O_4Cl_4]^{\ominus}}$$

2 **2**

When ethylbenzene (or toluene, *n*-propylbenzene etc.) is involved, the equilibrium is to the left, depending certainly on the stability of the carbonium ion, but also on that of the anion. One of the few possi-

---

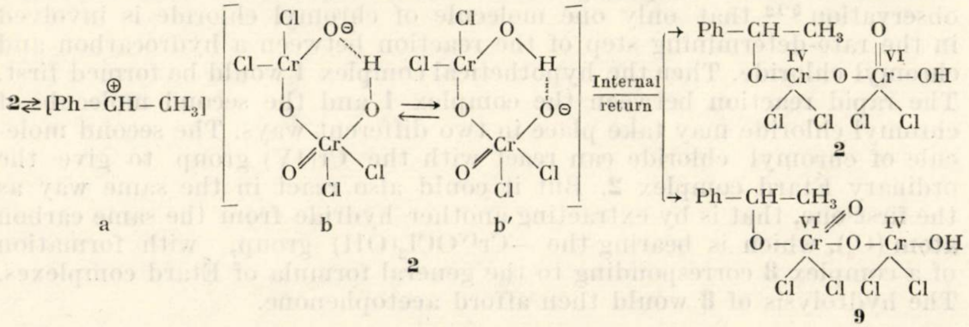
[12] O. H. Wheeler, *Canad. J. Chem.*, **42**, 706 (1964).

[13] I. Necșoiu, A. T. Balaban, I. Pascaru, E. Sliam, M. Elian and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, **19**, 1133 (1963).

[14] R. A. Stairs and J. W. Burns, *Canad. J. Chem.*, **39**, 960 (1961).

[15] R. A. Stairs, *Canad. J. Chem.*, **42**, 550 (1964).

bilities for stabilization of the latter is the formation of a chelate, as shown in **2b′**. An immediate consequence would be the possibility of internal return to initial ester **2** (with tetravalent chromium), but also to a hexavalent chromium ester **9**.



As in the case of the oxidation of secondary alcohols [16] to ketones with chromic acid, [17-19] the ester **9** can easily afford finally acetophenone.

The formation of compounds **9** seems to be supported by the fact that in the case of the Étard complexes of toluene and diphenylmethane, [10] or propylbenzene ,[1] the yield of benzylic alcohol, benzhydrol or α-phenylpropanol cannot exceed a certain value, no matter how the complex is decomposed.

This hypothesis will be further investigated in our laboratory.

EXPERIMENTAL

The commercial *ethylbenzene* used was distilled and dried on sodium wire. The purity was 99.9%, cheked using v.p.c.

The *styrene* (a commercial product) was used immediately after distillation, in 99.9% purity (cheked using v.p.c.).

The *epoxyphenylethane* was obtained by epoxidation of the styrene using Ogata's method [20]; b.p.$_{17}$ 80−82°, 99% purity (cheked by v.p.c. and IR).

The *chromyl chloride* was prepared according to Sisler [21] and used immediately after distillation.

The *Étard complexes* of ethylbenzene, styrene and epoxyphenylethane were prepared and decomposed following the standard procedure described in Part III of this paper [1] and in Table 1. The only difference, in the case of the styrene complex, was the reversal of the order in which the reactants were mixed up (the 10% styrene (0.1 mole) solution in CCl_4 was added to the 10% CrO_2Cl_2 (0.1 mole) solution in CCl_4).

---

[16] R. Stewart, "Oxidation Mechanisms, Applications to Organic Chemistry", W. A. Benjamin, Inc., New York, 1964.

[17] F. Holloway, M. Cohen and F. H. Westheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 65 (1951) and refs. cited therein.

[18] J. Roček, F. H. Westheimer, A. Eschenmoser, L. Moldovany and J. Schreiber, *Helv. chim. Acta*, **45**, 2554 (1962).

[19] K. B. Wiberg and H. Schäfer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 455 (1967).

[20] Y. Ogata and Y. Sawaki, *Tetrahedron*, **20**, 2065 (1964).

[21] H. E. Sisler, "Inorganic Syntheses" vol. 2, McGraw-Hill, New York, 1946, p. 205.

The qualitative and quantitative composition of the oxidation reaction mixtures (obtained by decomposition of the complexes with water [1]) was determined by v.p.c., immediately after the working-up, on an Apiezon L column (25% on Chromosorb P, 2 m, 129°, 52 ml H_2/min).

The results of these determinations are given in Table 1 and on Figure 1, so that in the following only the identification of the most important reaction products is given.

Styrene. Chromatographic maximum (a). The v.p.c. retention time was identical with that of an authentic sample. It was found only in decomposition mixture of the Étard complex of ethylbenzene.

Benzaldehyde and phenylacetaldehyde. Chromatographic maxima (b) and (c) respectively. The v.p.c. retention times were identical with those of authentic samples of benzaldehyde and phenylacetaldehyde.[22] IR spectra (CS_2) of the compounds, isolated by preparative v.p.c., were identical with those of authentic samples.

The decomposition mixture of the Étard complex of ethylbenzene, containing benzaldehyde and phenylacetaldehyde in the ratio 1 : 4.2 (Table 1), was oxidized with Ag_2O.[23] After removal of Ag and Ag_2O, the solution was extracted with ether, acidulated with conc. HCl and evaporated to dryness. The crude mixture of acids was treated with ethereal diazomethane. The mixture of esters (b.p.$_{17}$ 95—130°) contained methyl benzoate and methyl phenylacetate in the ratio 1 : 2.3, identified by comparing their v.p.c. retention times with those of authentic samples (on a column of LAC-728, 20% on Chromosorb W, 2 m, 155° and 30 ml H_2/min).

Acetophenone. Chromatographic maximum (d). The v.p.c. retention time was identical with that of authentic acetophenone. IR spectrum (CCl_4) of the compound, isolated by preparative v.p.c., was identical with that of an authentic sample.

[22] W. Reppe, O. Schlichting and K. Klages, *Liebigs Ann. Chem.*, **560**, 45 (1948)
[23] Y. A. A. Goldberg and R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 2355.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 1503–1510 (1967)

THE ÉTARD REACTION. V[1]

FRIEDEL-CRAFTS TYPE BY-PRODUCTS OF THE TOLUENE AND ETHYLBENZENE REACTION WITH CHROMYL CHLORIDE

ILEANA NECŞOIU, AURELIA GHENCIULESCU, MARINA RENŢEA,
C. N. RENŢEA and C. D. NENITZESCU

Institute of Organic Chemistry of the Academy of the Socialist Republic of Romania,
Bucharest, str. Polizu, 1

Received September 4, 1967

On treating toluene and ethylbenzene with chromyl chloride, besides the normal products of oxidation alkylated derivatives of diphenylmethane were obtained as by-products. Starting from toluene, *o*-, *m*- and *p*-methyldiphenylmethane (from the filtrate of Étard reaction) and *o*-, *m*- and *p*-methylbenzophenone (from the insoluble complex) were isolated. Starting from ethylbenzene, styrene, α-chloroethylbenzene, 1-phenyl-1-(*o*-ethylphenyl)-ethane, 1-phenyl-1-(*p*-ethylphenyl)-ethane and *trans*-1,3-diphenyl-1-butene were obtained. It is assumed that diphenylmethane derivatives result from Friedel-Crafts type reactions of chromyl chloride-toluene or -ethylbenzene complexes with an excess of hydrocarbon.

The Étard hydrocarbon oxidation with chromyl chloride leads, as it is well-known, to carbonyl compounds [2] and to alcohols, [3,4] depending on the structure of the hydrocarbon. In addition to oxigenated compounds, the Étard reaction yields also variable quantities of halogenated compounds which are usually found in the solution obtained by the filtration of the complexes. [2-4]

Our recent investigations showed however that in the reaction of toluene and ethylbenzene with chromyl chloride other products are also formed. Thus, gas-chromatography analysis of the filtrate from Étard reaction of toluene, performed at a temperature higher than that usually used for the identification of the normal products of oxidation, showed the presence of a component heavier than benzyl chloride. The elemental analysis of the compound, isolated by preparative v.p.c., gave the formula C_1H_1.

---

[1] Part IV : C. N. Renţea, M. Renţea, I. Necşoiu and C. D. Nenitzescu, *Rev. Roumaine Chim.*, **12**, 1495 (1967).

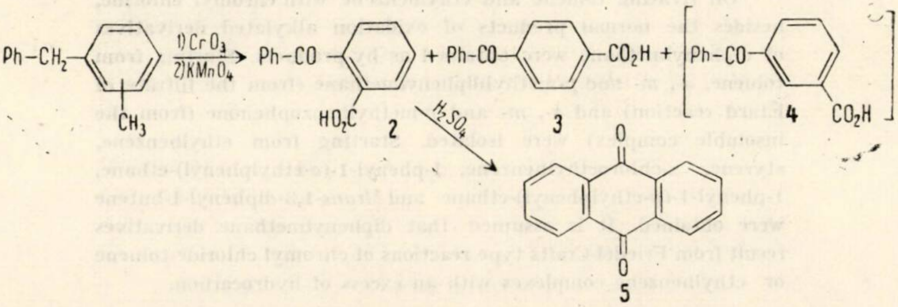
[2] W. H. Hartford and M. Darrin, *Chem. Rev.*, **58**, 1 (1958).

[3] I. Necşoiu, V. Pşemeţchi, A. Ghenciulescu, C. N. Renţea and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, **22**, 3037 (1966).

[4] C. N. Renţea, I. Necşoiu, M. Renţea, A. Ghenciulescu and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, **22**, 3501 (1966).

The IR spectrum of this substance indicated the presence of a disubstituted benzenic nucleus and of CH_3 and/or CH_2 groups. These data led us to believe that the compound is in fact a mixture of the three isomer (*o*-, *m*- and *p*-) methyldiphenylmethanes [5] (**1**). This structure was confirmed by comparing the v.p.c. retention time of the unknown compound with that of a mixture of the three authentic isomers. The latter have been prepared by alkylation of toluene with benzyl chloride in the presence of aluminium chloride.[5] According to Olah,[5] the separation of the three isomers cannot be realized using filled gas-chromatography columns, a fact which was actually confirmed.

The presence of the three isomers in the reaction product was established by oxidation to the corresponding benzoyl-benzoic acids and cyclization with sulphuric acid. A mixture of various products was thus obtained, from which anthraquinone (**5**) and *p*-benzoylbenzoic acid (**3**) were isolated and characterized. The *m*-benzoylbenzoic acid (**4**) could not be isolated, although it might have been present in small amounts.



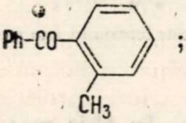
It was long known that such products are also formed in other oxidation reactions of aromatic hydrocarbons, but the mechanism of their formation was not studied. Weiler,[6] by oxidizing toluene with manganese dioxide in the presence of concentrated sulphuric acid, obtained, besides small amounts of benzylic alcohol, benzaldehyde and benzoic acid, *o*- and *p*-methyldiphenylmethane and the corresponding methylbenzophenones. He concluded that the latter resulted from the condensation of benzylic alcohol, the first intermediate in the oxidation of toluene, with the toluene in excess, in the presence of sulphuric acid.

Much later, in 1951, similar products were isolated by R. D. Abell[7] in the oxidation of toluene in excess with sodium bichromate and sulphuric acid. The author mentioned also the formation of dibenzyl in very small amounts. He did not actually isolate it, but presumed its existence from the fact that small amounts of benzoic acid were noticed among the oxidation products of a hydrocarbon fraction.

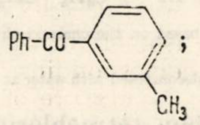
---

[5] G. A. Olah, S. H. Kuhn and S. H. Flood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 1688 (1962).
[6] M. Weiler, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **33**, 464 (1900).
[7] R. D. Abell, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1379.

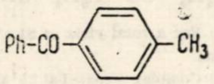
In the course of the Étard oxidation of toluene the formation of diphenylmethane derivatives takes place during the formation of the insoluble complex. This accounts for the fact that diphenylmethane derivatives are found in the solution from which the Étard complex precipitates. Some of the methylated diphenylmethanes react further with chromyl chloride, so that the corresponding methylbenzophenones are formed, precipitating as Étard complexes. The gas-chromatography analysis of the products from the decomposition with water of the toluene complex, performed at a higher temperature than usual, showed the presence of the three isomer methylbenzophenones (**6**–**8**).



6



7



8

The three ketones were identified by comparing their v.p.c. retention time (Fig. 1) with that of a mixture of authentic compounds. The latter have been obtained by oxidizing with chromyl chloride [6] the mixture of authentic methyldiphenylmethanes (prepared according to Olah [5] in the ratio *o*-, *m*-, *p*- 43.5 : 4.5 : 52).

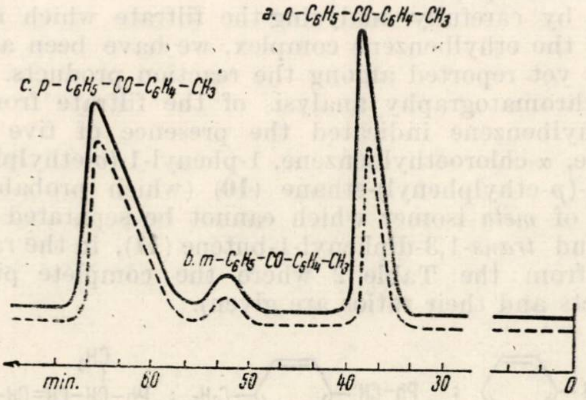


Fig. 1. — Vapour phase chromatogram of methylbenzophenones resulting from the decomposition of the Étard complex of toluene. ——— Methylbenzophenones from the complex. — — — Authentic methylbenzophenones (from methyldiphenylmethanes oxidized with CrO_2Cl_2).

The yield of methyldiphenylmethanes was nearly 8 % mole on the chromyl chloride used. From this, 7.1 % react further with chromyl chloride giving the corresponding Étard complexes which yield on hydrolysis the ketones. In the filtrate only 0.6 % methyldiphenylmethanes (Table 1) were found.

A larger yield of methyldiphenylmethanes was obtained by refluxing the toluene Étard complex with an excess of toluene and washing the insoluble complex with dry carbon tetrachloride. In this way, the yield of methyldiphenylmethanes isolated from the filtrate was increased to 14.8% (calculated on the complex used in reaction).

Table 1

The products of the Étard reaction of toluene (the complex and the filtrate) [a)]

Products from the complex [b)]	moles %	Products from the filtrate	moles %
$C_6H_5-CH=O$	68.4	$C_6H_5-CH_2Cl$	23.7
o-$C_6H_5-CO-C_6H_4-CH_3$	2.4	o-$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$	0.61
m-$C_6H_5-CO-C_6H_4-CH_3$	0.5	m-$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$	
p-$C_6H_5-CO-C_6H_4-CH_3$	4.2	p-$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$	

a) For a total yield of 81.5%, based on the chromyl chloride introduced into the reaction.

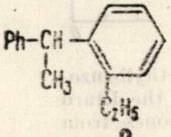
b) Complex prepared at 25° and decomposed with water at 0°.

HIGH-BOILING BY-PRODUCTS IN ETHYLBENZENE OXIDATION

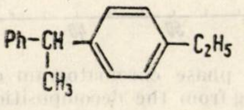
The products resulted by the decomposition of the ethylbenzene Étard complex and the mechanism of their formation have been discussed in a previous paper.[1]

Recently, by carefully analyzing the filtrate which remains after the isolation of the ethylbenzene complex, we have been able to found compounds not yet reported among the reaction products.

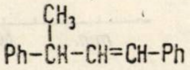
The gas-chromatography analysis of the filtrate from the Étard reaction of ethylbenzene indicated the presence of five components, namely: styrene, α-chloroethylbenzene, 1-phenyl-1-(o-ethylphenyl)-ethane (**9**), 1-phenyl-1-(p-ethylphenyl)-ethane (**10**) (which probably contained small amounts of *meta* isomer which cannot be separated by gas-chromatography) and *trans*-1,3-diphenyl-1-butene (**11**), in the ratio 10 : 4. 5 : 2.6 : 11.5 : 1 (from the Table 2 where the complete picture of the reaction products and their ratios are given).



9



10



$$\text{Ph}-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$$

11

The compounds **9**, **10** and **11** were isolated by preparative v.p.c. Compounds **9** and **10** have been identified by comparing their IR spectra with those reported in the literature.[8] The IR spectrum and the v.p.c.

---

[8] B. B. CORSON, J. DORSKY, J. E. MIKELS, W. M. KUTZ and H. J. THAYER, *J. Org. Chem.*, **19**, 17 (1957).

retention time of **9** were identical with those of an authentic sample prepared according to Olah.[9]

Table 2

The products of the Étard reaction of ethylbenzene (the complex and the filtrate)[a]

Products from the complex[b]	moles %	Products from the filtrate	moles %
$C_6H_5-CH=CH_2$	3.5	$C_6H_5-CH=CH_2$	7.8
$C_6H_5-CH=O$	7.7	$C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle Cl}{\vert}}{C}H-CH_3$	3.6
$C_6H_5-CH_2-CH=O$	32.1	$o\text{-}C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{\vert}}{C}H-C_6H_4-C_2H_5$	2.1
$C_6H_5-CO-CH_3$	33.3	$m+p\text{-}C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{\vert}}{C}H-C_6H_4-C_2H_5$	9.2
		$C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{\vert}}{C}H-CH=CH-C_6H_5$	0.8

a) For a total yield of 98.3%, based on the chromyl choride introduced into the reaction.

b) Complex prepared at 0° and decomposed with water at 0°.

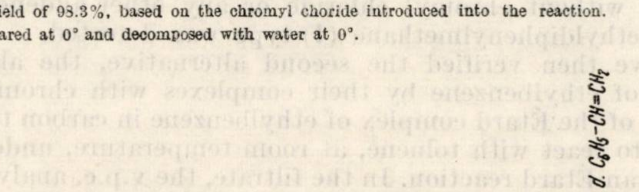


Fig. 2. — Vapour phase chromatogram of the products from the filtrate of the Étard reaction of ethylbenzene.

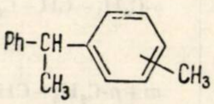
---

[9] G. A. OLAH, *J. Org. Chem.*, **29**, 2685 (1964).

DISCUSSION

The formation of the above-described diphenylmethanes in the course of the Étard reaction of toluene and ethylbenzene may be due either to : *a*, the reaction of the halogenated derivative (benzyl chloride or α-phenylethyl chloride, respectively) with the aromatic hydrocarbon in excess (toluene or ethylbenzene, respectively) or *b*, to a direct reaction between the Étard complex and the aromatic hydrocarbon.

If the first alternative were true, then the Étard reaction of toluene carried out in the presence of α-phenylethyl chloride should yield a mixture of isomers of **12**-type, 1-phenyl-1-(*o*-, *m*-, *p*-tolyl)-ethane. We could not actually found any hydrocarbon of this type in the filtrate of such an Étard reaction.

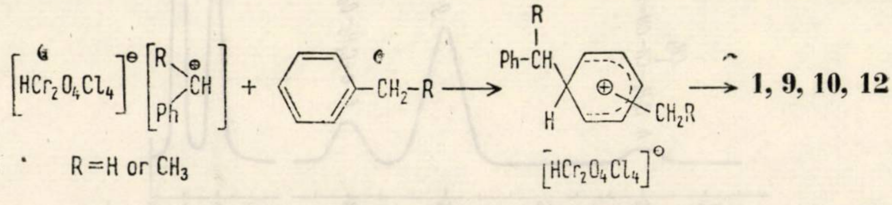


12

On the other hand, on refluxing 2 hours a mixture of benzyl chloride and toluene, without chromyl chloride or any other addend, no hydrocarbon of methyldiphenylmethane (**1**)-type was detected.

We have then verified the second alternative, the alkylation of toluene and of ethylbenzene by their complexes with chromyl chloride. A suspension of the Étard complex of ethylbenzene in carbon tetrachloride was allowed to react with toluene, at room temperature, under the usual conditions of an Étard reaction. In the filtrate, the v.p.c. analysis revealed the presence of the mixture of hydrocarbons **12**. The hydrocarbons have been identified by comparing their retention time with that of authentic samples, prepared according to Olah.[5] The conditions used allowed the separation of **12** from hydrocarbons **1** and **9**–**10**.

The diphenylmethane derivatives, obtained as by-products in the reaction of chromyl chloride with toluene or ethylbenzene in excess, result therefore from a Friedel-Crafts type reaction of alkylation of the hydrocarbons by Étard complexes. The latter compounds should then have a pronounced ionic character or should give ionic intermediates in the course of reaction.[1,3,4]



trans-1,3-Diphenyl-1-butene (**11**) is formed most probably from styrene, the reaction involving also the carbonium ions resulted from the Étard complex of ethylbenzene. The formation of styrene from ethylbenzene in the Étard reaction has been demonstrated previously.[1]

It should be pointed out here that although we have carefully analyzed the reaction products, we could not find radicalic dimerization products such as dibenzyl[7] or 1,1-dimethyl-1,2-diphenylethane. This fact entitles us to regard the present results as another argument favouring an ionic mechanism for the oxidation reactions by hexavalent chromium.

EXPERIMENTAL

The toluene and the ethylbenzene used were commercial products, dried on sodium wire. The purity, checked using v.p.c., was nearly 99.8% for the former and 99.9% for the latter.

The chromyl chloride was prepared according to Sisler[10] and used immediately after distillation.

The v.p.c. analyses were performed with a Carlo Erba gas-chromatograph model D. The IR spectra were determined on a Perkin-Elmer 621 spectrophotometer.

1. *Toluene reactions with chromyl chloride*

The *Étard complex of toluene* was prepared following the procedure described in part I of this paper[11] and decomposed with water, at 0°.

The qualitative and quantitative analysis of the oxidation products resulted on decomposition of the complex and the analysis of the filtrate were performed by v.p.c. on a Methylsilicone Poly SE 30 column (25% on Chromosorb P, 110°, 2 m and 120 ml H_2/min) and on an Apiezon L column (25% on Chromosorb P, 2 m, 180° and 120 ml H_2/min).

The results of the analyses are given in Table 1, which presents a complete picture of the reaction of toluene with chromyl chloride, so that in the following only the identification of the reaction products will be described.

o-, m-, p-*Methyldiphenylmethane* (**1**). The three isomers cannot be separated by gas-chromatography (they appear as a single maximum). They have been identified, after being isolated by preparative v.p.c., by elemental analysis. (Found : C, 92.00; H, 7.79. Calcd. for $C_{14}H_{14}$: C, 92.26; H, 7.74%) and by comparing their retention time and IR spectrum with those of a mixture of the three authentic isomers.[5]

Oxidation of methyldiphenylmethanes. A mixture of 1,6 g methyldiphenylmethanes in 40 ml AcOH, and 4 g CrO_3 were heated on a water bath until the oxidant was consumed. The reaction mixture was diluted with water, extracted with ether, washed with water and dried. After removal of ether, the crude product (1.5 g) was further oxidized with $KMnO_4$, according to H. Meyer.[12] The mixture of carboxylic acids thus obtained was heated for 2 hours, at 100°, with concentrated sulphuric acid.[13] The product obtained was extracted with alkali. The acidulation of the alkaline extract yielded *p*-benzoylbenzoic acid (**3**) m.p. 190 (from EtOH; lit.[14] m.p. 194°).

---

[10] H. E. Sisler, "Inorganic Syntheses" vol. 2, McGraw-Hill, New York, 1946, p. 205.

[11] I. Necşoiu, A. T. Balaban, I. Pascaru, E. Sliam, M. Elian and C. D. Nenitzescu, *Tetrahedron*, **19**, 1133 (1963).

[12] H. Meyer, *Monatsh.*, **28**, 1224 (1907).

[13] A. H. Gleason and D. Dougherty, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 313 (1929).

[14] S. Goldschmidt, A. Sadler, H. Schüssler and A. Vogt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **61**, 829 (1928).

From the residue insoluble in alkali anthraquinone was isolated by sublimation; yellow needles, m.p. and mixed m.p. 275°. UV and IR (KBr) spectra were identical with those of an authentic sample.

o-, m-, p-*Methyldiphenylmethanes from the reaction between toluene and the Étard complex of toluene*. A suspension of 26.0 g (0.067 moles) Étard complex of toluene in 46 ml (0.4 moles) toluene was refluxed with stirring, in argon atmosphere, for 14 hours. After cooling, the complex was filtered and washed with dried carbon tetrachloride. The filtrate, concentrated in vacuum, gives 1.74 g methyldiphenylmethanes (14.8% calculated on the toluene complex), identical with those obtained from the filtrate of the Étard reaction of toluene.

o-, m- *and* p-*Methylbenzophenones* (**6**, **7**, **8**; chromatography maxima *a*, *b* and *c*, Fig. 1) have been found among the decomposition products of the toluene Étard complex. They have been identified by comparing the retention times with those of authentic ketones (obtained by oxidizing a mixture of *o*-, *m*- and *p*-methyldiphenylmethanes [5] with chromyl chloride [6]). The v.p.c. column was Carbowax 20 M (10% on Chromosorb P, 2 m, 185°, 15 ml H_2/min).

2. *Ethylbenzene reactions with chromyl chloride*

The Étard complex of ethylbenzene was prepared and decomposed by the standard procedure described in Part III of this paper.[4] The qualitative and quantitative analysis of the oxidation products from the decomposition of the complex and from the filtrate was performed by v.p.c. (Table 2 and Fig. 2), on an Apiezon L column (25% on Chromosorb P, 2 m, at 129° and 52 ml H_2/min and at 177° and 60 ml H_2/min).

The separation and identification of the compounds from the complex decomposition mixture (benzaldehyde etc.) were described in Part IV of this paper,[1] so that in the following only the separation and identification of the products from the filtrate of the reaction between ethylbenzene and chromyl chloride will be described (see also Table 2).

Styrene. Chromatographic maximum (d) (fig. 2). The retention time identical with that of an authentic sample.

α-Chloroethylbenzene. Chromatographic maximum (e) (Fig. 2). The retention time identical with that of an authentic sample.

1-Phenyl-1-(o-*ethylphenyl*)*-ethane* (**9**). Chromatographic maximum (f) (Fig. 2). Isolated by preparative v.p.c. IR spectrum (CCl_4 and CS_2) identical with that of the authentic compound, recorded by B. B. Corson. [8]

1-Phenyl-1-(p-*ethylphenyl*)*- ethane* (**10**). Chromatographic maximum (g) (Fig. 2). Isolated by preparative v.p.c. IR spectrum (CS_2) identical with that of the authentic compound, recorded by B. B. Corson.[8]

trans-*1,3-Diphenyl-1-butene* (**11**). Chromatographic maximum (h) (Fig. 2). Isolated by preparative v.p.c. Retention time and IR spectrum (neat) identical with that of the authentic compound. [9]

3. *The reaction of the Étard complex of ethylbenzene with toluene*

A suspension of 41.6 g (0.1 moles) Étard complex of ethylbenzene in the solution of 9.2 g (0.1 moles) toluene in 100 ml dry carbon tetrachloride was stirred for 48 hours, at room temperature, in atmosphere of dry argon. The reaction mixture was filtered, the Étard complex washed with 100 ml carbon tetrachloride and the solvent removed on a water bath under reduced pressure. The residue, analyzed by v.p.c. (on an Apiezon L column, 25% on Chromosorb P, 1 m, 180°, 120 ml H_2/min, and verified on 10% Carbowax 20 M on Chromosorb W, 2 m, 170°, 15 ml H_2/min), contains 100 mg mixture of the three isomers (*o*-, *m*- and *p*-) of 1-phenyl-1-tolyl-ethane (**12**). This has been identified by comparing the retention time with that of the mixture of the authentic isomers, prepared according to Olah. [5]

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1511–1515 (1967)

CHEMICAL GRAPHS. IV.[1]

DIHEDRAL GROUPS AND MONOCYCLIC AROMATIC COMPOUNDS

A. T. BALABAN and F. HARARY[2]

Institute of Atomic Physics, Bucharest, P.O.B 35; University of Michigan, Ann Arbor, and University College, London

Received July 24, 1967

The formulas giving the number of isomers of monocyclic aromatic compounds $X_xY_yZ_z$ are deduced by making use of graph theory, permutation groups and Pólya's theorem. The approach is extended to include all *cata*-condensed aromatic systems.

One of us has developed, in collaboration with Teleman, [3] explicit formulas for the number of monocyclic aromatic compounds formed from three different kinds of atoms, X, Y and Z. On the other hand, one of us [4] has investigated similar problems from a more abstract viewpoint of graph theory and permutation groups. In the present communication we combine our approaches to obtain a more direct and systematic derivation of the formulas obtained in the former paper [3] by using the special case of the result of the latter paper [4] for which the graph is a polygon with m sides.

The problem of counting the isomers of a given monocyclic aromatic compound $X_xY_yZ_z$ with $x + y + z = m$ is rather closely related to a well-known problem in enumerative combinatorial analysis, called the necklace problem. [5]

We begin by considering a necklace consisting of four beads of two different colours, e.g., x white and y red beads, i.e., the case X_xY_y with $x + y = 4$. The numbers of different necklaces which can be formed from these two kinds of beads, illustrated in Fig. 1, form the configuration counting series $b_4^{(2)}$ (r, s).

---

[1] The present paper is also to be considered as part VI in the series "Aromaticity"; Part V, A. T. Balaban and Z. Simon, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 1059 (1965). Previous paper (part III) in the series "Chemical Graphs": A. T. Balaban, *ibid.*, **12**, 875 (1967).

[2] Research supported in part by, Grant GN – 2544 from the National Science Foundation, USA, Chemical Information Program.

[3] A. T. Balaban, *Studii și Cercetări Chim. Acad. R.P.R.*, **7**, 257 (1959) (Appendix 1, in collaboration with S. Teleman).

[4] F. Harary, *Pacific J. Math.*, **6**, 57 (1956).

[5] F. Harary, Chapter 1 in "Graph Theory and Theoretical Physics" (edited by F. Harary), Academic Press, London, 1967, Section 4, Corollary 11.

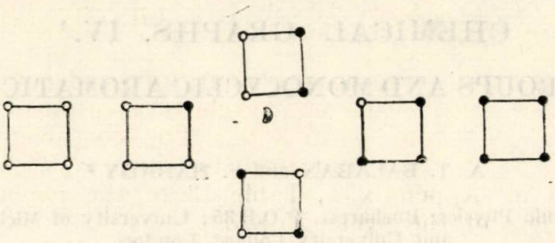


Fig. 1

$$b_4^{(2)}\ (r,\ s) = r^4 + r^3s + 2r^2s^2 + rs^3 + s^4.$$

The coefficient of the term r^xs^y indicates the number of isomers of the cycle X_xY_y. This counting series may be obtained by using Pólya's theorem [6] and by making use of the cyclic group C_m and the dihedral group D_m. The cycle indices $Z(C_m)$ and $Z(D_m)$ of the cyclic and dihedral groups are given by the following formulas:

$$Z(C_m) + \frac{1}{m} \sum_{k,m} \varphi(k) y_k^{m/k}$$

$$2Z(D_m) = Z(C_m) + y_1y_2^{(m-1)/2} \qquad \text{for } m \text{ odd}$$

$$2Z(D_m) = Z(C_m) + \frac{1}{2}(y_2^{m/2} + y_1^2y_2^{(m-2)/2}) \qquad \text{for } m \text{ even}$$

where y_k is a symmetry operation permuting k points of the m-gon, $\varphi(k)$ denotes the Euler φ-function (i.e. the number of positive integers less than k and relatively prime to k), and $k \mid m$ indicates that k divides into m.

In particular,

$$Z(D_4) = \frac{1}{8}(y_1^4 + 2y_1^2y_2 + 3y_2^2 + 2y_4)$$

$$Z(C_6) = \frac{1}{6}\,[\varphi(1)\,y_1^{6/1} + \varphi(2)\,y_2^{6/2} + \varphi(3)y_3^{6/3} + \varphi(6)y_6^{6/6}] =$$

$$= \frac{1}{6}(y_1^6 + y_2^3 + 2y_3^2 + 2y_6)$$

$$Z(D_6) = \frac{1}{12}(y_1^6 + 4y_2^3 + 2y_3^2 + 3y_1^2y_2^2 + 2y_6)$$

By Pólya's enumeration theorem, [6] the configuration—counting series is obtained by substituting the figure-counting series $r^k + s^k$ for y_k into the cycle index of the configuration group.

---

[6] G. Pólya, *Acta Math.*, 68, 145 (1937).

Hence

$$b_{4,2}(r+s)=Z(D_4, r+s).$$

Indeed, by substituting r^k+s^k for y_k into $Z(D_4)$, one obtains the above counting series $b_4^{(2)}(r, s)$.

Next, we generalize to three colours of beads or types of atoms, and to a necklace of m beads or a cycle of m atoms. This is done by substituting $r^k+s^k+t^k$ for y_k in $Z(D_m)$. The coefficients of the counting series $b_m^{(3)}(r, s, t)$ thus obtained for any $r^x s^y t^z$ are identical to those presented in Appendix 1, Table 13 of the paper cited [3] for the number of isomers of the cycle $X_x Y_y Z_z$.

The partitions and coefficients of various counting series $b_m^{(3)}$ follow. By permutations one finds one term when it has the form $r^a s^a t^a$, three terms when they have the form r^a, $r^a s^a$, or $r^a s^a t^b$, and six terms when they have the form $r^a s^b$ or $r^a s^b t^c$.

$b_3^{(3)}: r^3,\ r^2s,\ rst$

$b_4^{(3)}: r^4,\ r^3s,\ 2r^2s^2,\ 2r^2st$

$b_5^{(3)}: r^5,\ r^4s,\ 2r^3s^2,\ 2r^3st,\ 4r^2s^2t$

$b_6^{(3)}: r^6,\ r^5s,\ 3r^4s^2,\ 3r^3s^3,\ 3r^4st,\ 6r^3s^2t,\ 11r^2s^2t^2$

$b_7^{(3)}: r^7,\ r^6s,\ 3r^5s^2,\ 4r^4s^3,\ 3r^5st,\ 9r^4s^2t,\ 10r^3s^3t,\ 18r^3s^2t^2$

$b_8^{(3)}: r^8,\ r^7s,\ 4r^6s^2,\ 5r^5s^3,\ 8r^4s^4,\ 4r^6st,\ 12r^5s^2t,\ 19r^4s^3t,\ 33r^4s^2t^2,\ 38r^3s^3t^2.$

The necklace problem can be generalized to any number c of colours, $b_m^{(c)}$. One can also ask derived problems: to find out the number of isomers of a cycle $X_x Y_y Z_z$ with no adjacent X, or X and Y, or X, Y and Z atoms. This combinatorial problem has not yet been solved algebraically, but empirical solutions are provided in the above paper. [3]

A further generalization is to consider *cata*-condensed polycyclic systems consisting in three kinds of atoms. The Hückel rule for aromaticity, and therefore the systematics of aromatic compounds based on it, are valid only for monocyclic and *cata*-condensed polycyclic systems.* Pólya's theorem leads to a similar treatment of this problem. The only difference is that the cycle index must be found for every condensed system. We shall work out the example for two condensed rings of m and n atoms. We can distinguish two cases:

Case 1. The cycles are of equal size, $m=n$.

Case 1.1. Even number, $m=n=2j$

$$Z_{2j,\,2j}=\frac{1}{4}\left(y_1^{4j-2}+y_1^2y_2^{2j-2}+2y_2^{2j-1}\right)$$

Case 1.2. Odd number, $m=n=2j+1$

$$Z_{2j+1,2j+1}=\frac{1}{4}\left(y_j^{4j}+2y_1^2y_2^{2j-1}+y_2^{2j}\right)$$

---

* For a revised definition of *cata*-condensed polycyclic systems, see ref. [7]

[7] A. T. BALABAN and F. HARARY, *Tetrahedron*, in press.

Case 2. The cycles are of unequal size, $m \neq n$.
Case 2.1. Both m and n are even, $m = 2k$, $n = 2j$, $k \neq j$

$$Z_{2k,2j} = \frac{1}{2}(y_1^{2k+2j-2} + y_2^{k+j-1})$$

Case 2.2. Both m and n are odd, $m = 2k + 1$, $n = 2j + 1$, $k \neq j$

$$Z_{2k+1,\,2j+1} = \frac{1}{2}(y_1^{2k+2j} + y_1^2 y_2^{k+j-1})$$

Case 2.3. One even and one odd number, $m = 2k$, $n = 2j + 1$

$$Z_{2k,\,2j+1} = \frac{1}{2}(y_1^{2k+2j-1} + y_1 y_2^{k+j-1})$$

By substituting $r + s + t$ for y_1 and $r^2 + s^2 + t^2$ for y_2 in the above cycle indices, one obtains the generating functions (counting series) giving as coefficient of $r^x s^y t^z$ the number of arrangements (isomers) of the condensed bicyclic system $X_x Y_y Z_z$. As an example, we display the generating functions for the [2.2.0] (Dewar benzene) and [4.4.0] (naphthalene) systems.
Dewar benzene:

$$Z_{4,4} = \frac{1}{4}(y_1^6 + y_1^2 y_2^2 + 2y_2^3)$$

Its generating function $b_{4,4}^{(3)}$ has the following partition:

$$r^6,\ 2r^5s,\ 6r^4s^2,\ 6r^3s^3,\ 8r^4st,\ 16r^3s^2t,\ 27r^2s^2t^2.$$

Naphthalene:

$$4b_{6,6}^{(3)} = (r + s + t)^{10} + (r + s + t)^2 (r^2 + s^2 + t^2)^4 + 2\,(r^2 + s^2 + t^2)^5$$

Its generating function $b_{6,6}^{(3)}$ has following partition:

$$r^{10},\ 3r^9s,\ 15r^8s^2,\ 23r^8st,\ 32r^7s^3,\ 60r^6s^4,\ 66r^5s^5,\ 92r^7s^2t,\ 212r^6s^3t,\ 318r^5s^4t$$
$$329r^6s^2t^2,\ 636r^5s^3t^2,\ 807r^4s^4t^2,\ 1056r^4s^3t^3.$$

Indeed, there are two XY_5, six X_2Y_4, six X_3Y_3 and eight XY_4Z [2.2.0] isomers (illustrated in fig. 2, where Y-type atoms are not shown for clarity)

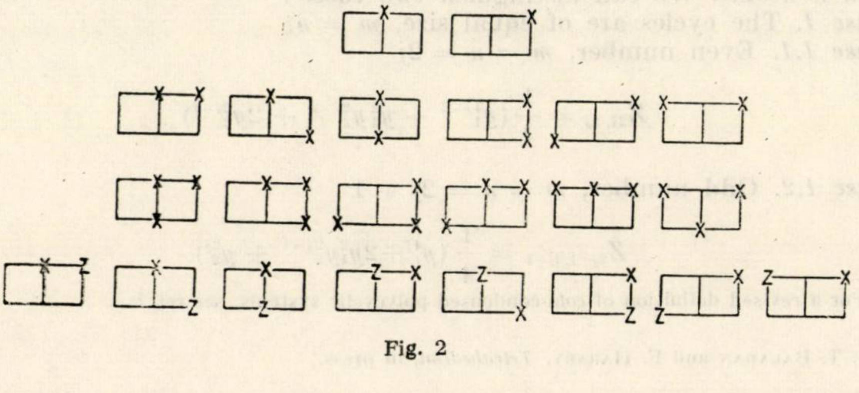


Fig. 2

Similarly, there are 3 isomeric [4.4.0] bicyclic systems XY_9 and $15X_2X_8$ isomers, etc. as shown in fig. 3.

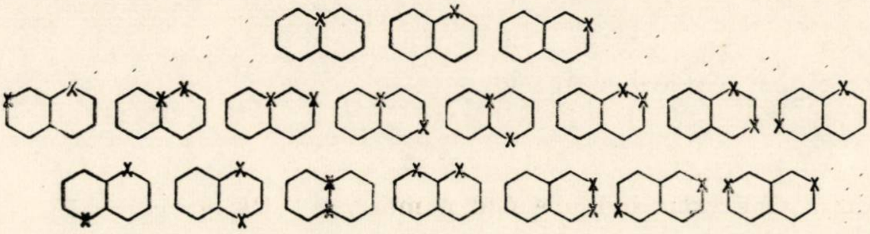


Fig. 3

The first eight isomers of these fifteen do not possess a center or plane of symmetry, and thus there are $15 + 8 = 23$ isomers in the system XY_8Z, as indicated by the generating function.

The problem of polycyclic aromatic compounds was discussed in Appendix 2 of the first part in this series, [3] but no numerical solutions were given.

Revue Roumaine de Chimie, **12**, 1517–1521 (1967)

PARTIALSYNTHESEN VON DEHYDRO-CAROTINOIDEN MITTELS $TiCl_4$.I

EINWIRKUNG VON $TiCl_4$ AUF β-CAROTIN, ZEAXANTHIN UND PHYSALIEN

V. TĂMAŞ und C. BODEA

vom Lehrstuhl für Chemie und Biochemie der Landwirtschaftlichen Hochschule, Cluj, str. Mănăştur, 3

Eingegangen am 23. Juni 1967

C_{40}-Carotinoide bilden mit $TiCl_4$ Komplexverbindungen, durch deren Behandlung mit polaren Lösungsmitteln Dehydrocarotinoide entstehen. Auf diese Weise werden Retrodehydro-β-carotin aus β-Carotin, Anhydroeschscholtzxanthin aus Zeaxanthin und Eschscholtzxanthindipalmitat aus Physalien mit guter Ausbeute erhalten.

Die Dehydrierung von Carotinoiden aus der C_{40}-Reihe zu Dehydro- und Retrodehydro-carotinoiden ist bereits oft untersucht worden. Als Dehydrierungsagenzien wurden N-Halogenverbindungen, insbesonders Bromsuccinimid [1–4] und N,N-Dichlorharnstoff [5–9] verwendet. Zur Darstellung von Dehydro-carotinoiden diente auch BF_3, [10,11] sowie die durch Säuren bewirkte Entwässerungsreaktion von Hydroxycarotinoiden mit allylischen OH-Gruppen. [12–16]

In der erwähnten Reaktion mit BF_3 kommt es zufolge des elektrophilen Charakters dieses Reagens zur Bildung einer Akzeptor-Donator-Komplexverbindung, welche hierauf einer solvolytischen Zersetzung unterliegt. Da bekanntlich $TiCl_4$ ebenfalls zu den elektrophilen Reaktionspartnern gehört und eine ausgesprochene Tendenz zur Komplexbildung

---

[1] L. Zechmeister und L. Wallcave, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 4493 (1935).
[2] G. Karmakar und L. Zechmeister, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 55 (1955).
[3] R. Entschel und P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, **40**, 1809 (1957).
[4] H. Fajgle und P. Karrer, *Helv. Chim. Acta*, **44**, 1261 (1961).
[5] C. Bodea, V. Tămaş und G. Neamţu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 359 (1964).
[6] C. Bodea, V. Tămaş und G. Neamţu, *Rev. Roumaine Chim.*, **9**, 839 (1964).
[7] C. Bodea, V. Tămaş und G. Neamţu, *Rev. Roumaine Chim.*, **10**, 893 (1965).
[8] C. Bodea, V. Tămaş und G. Neamţu, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 739 (1966).
[9] C. Bodea, G. Neamţu und V. Tămaş, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1123 (1966).
[10] F. J. Petraček und L. Zechmeister, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3188 (1956).
[11] W. B. Bush und L. Zechmeister, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 2991 (1958).
[12] P. Karrer und E. Leumann, *Helv. Chim. Acta*, **34**, 445 (1951).
[13] F. J. Petraček und L. Zechmeister, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 1427 (1956).
[14] C. Bodea, E. Nicoară und T. Salontai, *Liebigs Ann. Chem.*, **648**, 147 (1961).
[15] E. C. Grob und R. P. Pfugshaupt, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1592 (1962).
[16] E. C. Grob und R. P. Pfugshaupt, *Helv. Chim. Acta*, **48**, 930 (1965).

aufweist,[17–20] erachteten wir es als zweckmäßig dessen Verhalten Carotinoiden gegenüber zu untersuchen.

Bei der Behandlung von β-Carotin (I) und anderen Carotinoiden mit β-Skelett in Chloroform oder Benzollösung mit $TiCl_4$ bildet sich eine dunkelblaue Komplexverbindung (II). Aus der Benzollösung scheidet diese als amorpher Niederschlag aus. Versuche die Carotinoid-$TiCl_4$-Komplexverbindung durch Umkristallisation zu reinigen blieben erfolglos. Am Rohprodukt vorgenommene Chlorbestimmungen zeigten im Falle von β-Carotin und Physalien das Verhältnis 1 : 1 und im Falle vom Zeaxanthin das Verhältnis 1 : 1,5 zwischen Carotinoid und $TiCl_4$.

Charakteristisch für das Spektrum im Sichtbaren der Carotinoid-$TiCl_4$-Komplexverbindungen ist die Auslöschung der Feinstruktur und das Auftreten eines einzigen Maximums, wie dies aus der angeführten Tabelle zu entnehmen ist. Das Maximum ist gegenüber λ_2 des β-Carotins (464 nm) nur leicht verschoben, was beweist, daß das polyene System nicht unterbrochen ist, so daß das $TiCl_4$ an einem Ende des polyenen Systems angelagert sein muß.

Tabelle

Chlorgehalt und Absorptionsmaxima (in Dimethylformamid) der Carotinoid-$TiCl_4$-Komplexverbindungen

Verbindung	Cl%		λ_{max}, nm
	Ber.	Gef.	
β-Carotin-$TiCl_4$ ($C_{40}H_{56} \cdot TiCl_4$)	19,58	18,70	462
Zeaxanthin-$TiCl_4$ ($C_{40}H_{56}O_2 \cdot 1{,}5\ TiCl_4$)	23,88	24,86	456
Physalien-$TiCl_4$ ($C_{72}H_{116}O_4 \cdot TiCl_4$)	11,51	13,31	460
β-Carotin, Zeaxanthin, Physalien	—	—	464, 490

Es ist bekannt, daß $TiCl_4$ molekulare Komplexverbindungen mit organischen Verbindungen bildet, die polare Gruppen oder C=C-Doppelbindungen besitzen. Komplexe des $TiCl_4$ mit Carotinoiden sind bisher nicht beschrieben worden. Die dunkelblaue Farbe und das Verschwinden der Feinstruktur im Absorptionsspektrum der Carotinoid-$TiCl_4$-Verbindungen sprechen für ihre Formulierung als Akzeptor-Donator-Komplexverbindungen. Die Bildungsweise und Struktur der Komplexverbindungen mit β-Carotin ließe sich wie in Schema 1 formulieren.

Struktur (II) konnte durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen an der Komplexverbindung β-Carotin-$TiCl_4$ unterstützt werden. Diese ergaben, daß sich die Verbindung wie ein Halbleiter verhält ($\sigma\ (250°) = 10^{-10}\ \mathrm{Ohm}^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$),

---

[17] B. P. Susz und A. Lachavane, *Helv. Chim. Acta*, **41**, 634 (1958).

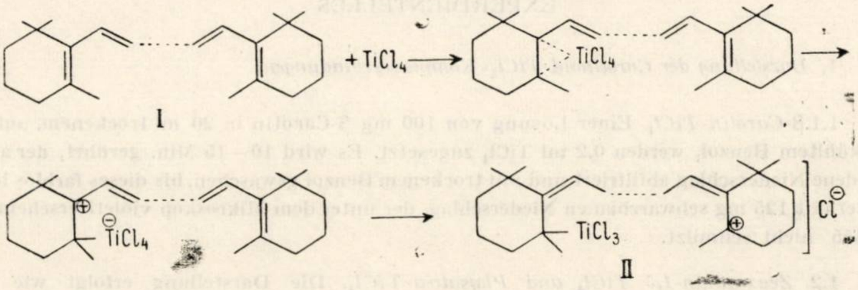
[18] G. Büchi, E. Koller und C. W. Perry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 5646 (1964).

[19] P. Cossee, *Tetrahedron Letters*, **1960**, 19.

[20] D. Schwartz und R. Heyer, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **29**, 1384 (1967).

während β-Carotin den Nichtleitern angehört. Auch das Verhalten beim Anheizen, wobei bis 355° kein Schmelzeln eintritt, ist mit dieser Struktur vereinbar.

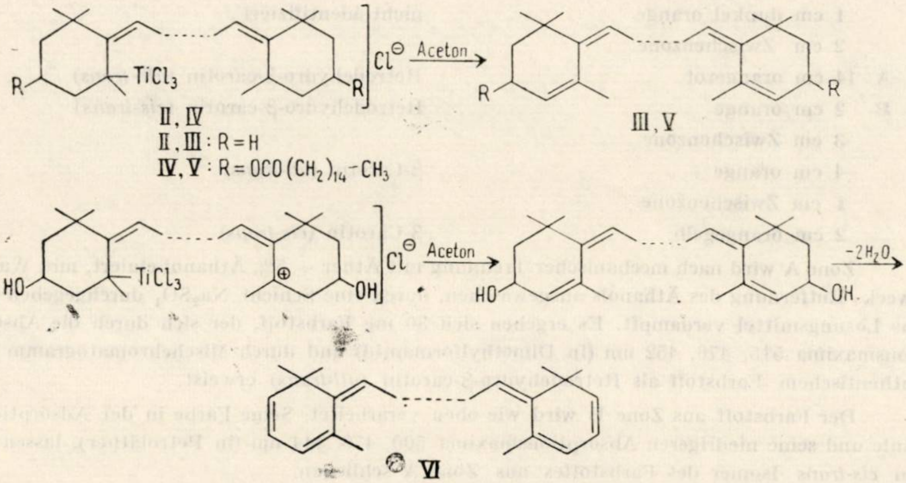
Schema 1


+ TiCl4
TiCl4
I
TiCl4
TiCl3
Cl
II

Das Verhältnis 1 : 1,5 in der Komplexverbindung Zeaxanthin-$TiCl_4$ läßt sich durch eine zusätzliche Bindung von $TiCl_4$ durch die Hydroxylgruppen erklären.

Wirken auf die Carotinoid-$TiCl_4$-Komplexverbindungen polare Lösungsmittel ein, so tritt rasche Zersetzung ein und es bilden sich Dehydrocarotinoide. Zu den besten Ergebnissen führte die Acetonolyse. Auf diese Weise erhält man Retrodehydro-β-carotin (III) aus β-Carotin, Anhydroeschscholtzxanthin (VI) aus Zeaxanthin und Eschscholtzxanthindipalmitat (V) aus Physalien (Zeaxanthindipalmitat), wie dies in Schema 2 gezeigt ist.

Schema 2


R
TiCl3
R
Cl
Aceton
R
R
II, IV
II, III : R = H
IV, V : R = OCO(CH2)14-CH3
III, V
HO
TiCl3
OH
Cl
Aceton
HO
OH
-2H2O
VI

Die Ausbeuten mit denen Retrodehydro-carotinoide nach diesem Verfahren erhalten werden sind bedeutend höher als die nach bisher bekannten Methoden erhaltenen. So beträgt die Ausbeute an Retrodehydro-β-carotin 70%, an Anhydroeschscholtzxanthin 80% und an Eschscholtzxanthindipalmitat 15%.

EXPERIMENTELLES

1. *Darstellung der Carotinoid-*$TiCl_4$*-Komplexverbindungen*

1.1. *β-Carotin-*$TiCl_4$. Einer Lösung von 100 mg β-Carotin in 20 ml trockenem, auf + 6 abgekühltem Benzol, werden 0,2 ml $TiCl_4$ zugesetzt. Es wird 10—15 Min. gerührt, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert und mit trockenem Benzol gewaschen, bis dieses farblos bleibt. Man erhält 125 mg schwarzblauen Niederschlag, der unter dem Mikroskop violett erscheint und bis 355° nicht schmilzt.

1.2. *Zeaxanthin-1,5* $TiCl_4$ *und Physalien-*$TiCl_4$. Die Darstellung erfolgt wie oben, unter Verwendung von 100 mg Zeaxanthin in 60 ml Benzol und 200 mg Physalien in 30 ml Benzol.

2. *Darstellung von Dehydro-carotinoiden*

2.1. *Retrodehydro-β-carotin aus β-Carotin.* Man löst 50 mg β-Carotin in 10 ml Chloroform, kühlt auf —5° an und fügt 0,15 ml $TiCl_4$ hinzu. Die anfangs orangefarbene Lösung färbt sich augenblicklich tief blau. Man rührt mittels elektromagnetischem Rührer während 45 Sek. und setzt hierauf 50 ml Aceton zu, wobei die Lösung die ursprüngliche Farbe annimmt. Nach etwa 10 Min. wird die Lösung in einen Scheidetrichter der 150 ml Petroläther enthält übergeführt und mit Wasser bis zur vollkommenen Entfernung des Acetons ausgewaschen. Die Lösung wird zwecks Trocknung durch eine Schicht Na_2SO_4 gegeben und an einem Gemisch aus feinem Sand-MgO (Gewichtsverhältnis 2 : 1) chromatographiert. Nach Entwicklung mit 10% Benzol enthaltendem Petroläther ergibt sich folgendes Chromatogramm (40 × 3 cm Säule, von oben nach unten):

	1 cm dunkel orange	nicht identifiziert
	2 cm Zwischenzone	
A	14 cm orangerot	Retrodehydro-β-carotin (*all-trans*)
B	2 cm orange	Retrodehydro-β-carotin (*cis-trans*)
	3 cm Zwischenzone	
	4 cm orange	β-Carotin (*all-trans*)
	1 cm Zwischenzone	
	2 cm orangegelb	β-Carotin (*cis-trans*)

Zone A wird nach mechanischer Trennung mit Äther + 5% Äthanol eluiert, mit Wasser zwecks Entfernung des Äthanols ausgewaschen, durch eine Schicht Na_2SO_4 durchgegeben und das Lösungsmittel verdampft. Es ergeben sich 30 mg Farbstoff, der sich durch die Absorptionsmaxima 515, 476, 452 nm (in Dimethylformamid) und durch Mischchromatogramm mit authentischem Farbstoff als Retrodehydro-β-carotin (*all-trans*) erweist.

Der Farbstoff aus Zone B wird wie oben verarbeitet. Seine Farbe in der Adsorptionssäule und seine niedrigeren Absorptionsmaxima 500, 470, 444 nm (in Petroläther), lassen auf ein *cis-trans* Isomer des Farbstoffes aus Zone A schließen.

2.2. *Darstellung von Anhydroeschscholtzxanthin aus Zeaxanthin.* Zu einer auf — 5° abgekühlten Lösung von 100 mg Zeaxanthin in 20 ml Chloroform (Alkohol frei) werden 0,3 ml $TiCl_4$ zugesetzt.

Nach 1 Min. fügt man 100 ml trockenes Aceton hinzu und läßt etwa 10 Min. bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf wird in einen Scheidetrichter übergeführt in dem sich ein Gemisch aus 200 ml Petroläther und 10 ml Benzol befindet. Weiterbehandlung erfolgt wie unter 2.1 angegeben. Nach Entwicklung mit einem Gemisch Petroläther-Benzol in welchem der Benzolgehalt bis auf 30% gesteigert wird, ergibt sich folgendes Chromatogramm (40 × 3 cm Säule, von oben nach unten).

	2 cm orange	Zeaxanthin
	1 cm Zwischenzone	
A	8,5 cm violett	Anhydroeschscholtzxanthin
	2 cm Zwischenzone	
	2 cm gelb	nicht identifiziert

Zone A wird mit Äther + 10% Äthanol eluiert und wie unter 2.1 angegeben weiterverarbeitet. Man erhält 80 mg Farbstoff. Durch seine Absorptionsmaxima 534, 499, 469 nm (in Petroläther), sein vollkommen epiphasisches Verhalten in Hexan-95-proz. Methanol und Mischchromatogramm mit authentischer Probe, erweist sich der Farbstoff als Anhydroeschscholtzxanthin.

2.3. *Darstellung von Eschscholtzxanthindipalmitat aus Physalien.* Zu einer auf + 6° abgekühlten Lösung von 100 mg Physalien in 10 ml trockenem Benzol werden 0,15 ml $TiCl_4$ zugefügt. Die tief blaue Lösung wird 45 Sek. lang gerührt und hierauf mit 50 ml trockenem Aceton versetzt. Es wird in 100 ml Petroläther übergeführt und wie unter 2.1 angegeben weiterverarbeitet. Nach Entwicklung mit Petroläther + 15% Benzol, erhält man folgendes Chromatogramm (60 × 5 cm Säule, von oben nach unten):

	2 cm gelb	nicht identifiziert
	1 cm carmin	nicht identifiziert
A	3 cm orange	Eschscholtzxanthindipalmitat
	0,5 cm Zwischenzone	
A′	2 cm orange	Eschscholtzxanthindipalmitat
	1 cm Zwischenzone	
	5 cm orange	Physalien (*all-trans*)
	1 cm Zwischenzone	
	2 cm gelb	Physalien (*cis-trans*)

Zone A und A′ werden wie unter 2.1 angegeben verarbeitet. Man erhält 15 mg Farbstoff (Eschscholtzxanthindipalmitat), mit den Absorptionsmaxima 502, 472, 444 nm (in Petroläther) und vollkommen epiphasischer Verteilung in Hexan-95. proz. Methanol. Nach Verseifung wird die Verteilung zu 80% hypophasisch und das Mischchromatogramm mit einer authentischen Probe beweist, daß der Farbstoff Eschscholtzxanthin ist.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1523–1527 (1967)

SYNTHESIS OF NEW DIARYLSULFONYL-UREINS WITH TRANQUILIZING EFFECT. II

AL. MAVRODIN, CĂTĂLINA DEMETRESCU, C. CHIRIȚĂ and D. SELMICIU

Organic Chemistry Laboratory, Bucharest Faculty of Pharmacy, Bucharest,
str. Alex. Sahia 19–21

Received July 13, 1967

The authors synthetize new diarylsulfonyl-ureins applying the Curtius degradation reaction to the diphenylsulfonyl-carboxylic acid azides in the presence of anisidine and piperidine respectively. The structure of the new products is chemically and spectroscopically confirmed.

The sedative effect of the products on albino mice is studied and new relations between activity and structure are discussed.

The extremely low toxicity and the data on the biological activity emphasize the interest which the new products may present in the tranquilizers chemotherapy after their submission to a thorough pharmacological study.

In a previous research [1] a new class of substituted ureins derived from diphenylsulfone, *p*-chloro — respectively *p*-bromo-diphenyl-sulfone, among which some products presented a tranquilizing activity, has been obtained. By this research [1] we intended to combine in a single molecule certain functional groups, which — separately taken — have proved themselves biologically active.

We selected the urea-function as activity-determining group. On this we grafted, on the one hand the diphenylsulfone, i.e. the *p*-chloro- respectively the *p*-bromo-diphenylsulfone vinylog group, and on the other hand an arylic radical, properly substituted in the key positions of maximum reactivity of the aromatic nucleus. The selected substitute was the $-CH_3$ group, which possessed a high inductive effect $(+I)$.

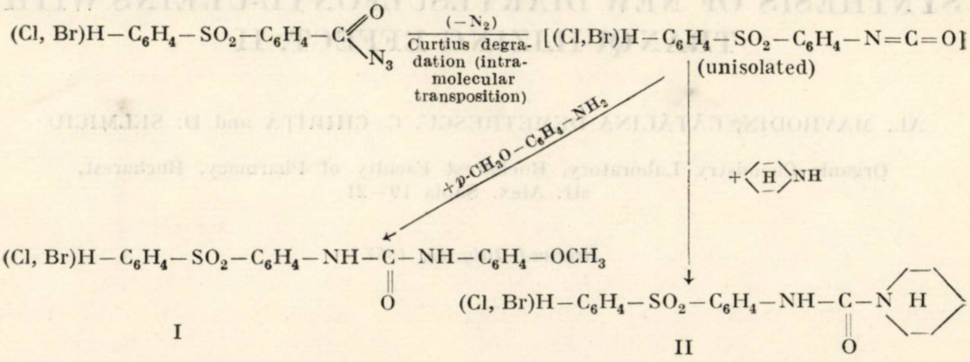
In extending these investigations we attempted in this work to synthetize new diarylsulfonyl-ureins utilizing as substitute on the arylic radical nucleus grafted on the urea-function, the $-OCH_3$ polar group with a high electromer effect $(+E)$, or including one of the nitrogen atoms of the urea-function in a piperidine ring.

In carrying out the synthesis of the new products we started from the diphenylsulfonyl-4′-carboxylic acid azide, and the diphenyl-4-chloro-

---

[1] A. Mavrodin, C. Demetrescu, C. Chiriță and D. Selmiciu, *Academia Reale di Madrid* (under press).

4′-carboxylic, respectively the diphenylsulfonyl-4-bromo-4′-carboxylic acid azide, which were submitted to the Curtius degradation reaction in a *p*-anisidine, respectively piperidine medium, according to the scheme


(Cl, Br)H—C6H4—SO2—C6H4—C(=O)N3
(−N2)
Curtius degradation (intramolecular transposition)
[(Cl,Br)H—C6H4—SO2—C6H4—N=C=O]
(unisolated)
+p-CH3O—C6H4—NH2
+ piperidine
(Cl, Br)H—C6H4—SO2—C6H4—NH—C(O)—NH—C6H4—OCH3
(Cl, Br)H—C6H4—SO2—C6H4—NH—C(O)—N(piperidine)

I

II

After repeated purifications, the products of the type I and II resulted in white or yellow, time-stable microcrystalline powders, with net melting points. Their composition was established by chemical analysis (nitrogen or sulphur semimicrodosage) and by IR spectroscopy.

Confirmation of the products' structure by infrared spectral analysis

In view of confirming the structure of the synthetized products an infrared spectroscopic study was carried out in a 400—4000 cm^{-1} spectral range. The spectra were realized by means of a UR$_{10}$ double beam automatic spectrophotometer, applying the potassium bromide pelletization.

Our assignments for the bands of the infrared active main groups are listed in Table 1.

Table 1

Absorptions bands of product no 1 ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1})

Assignments			Assignments		
SO_2	ν_1 : v. sym.	1155	$-OCH_3$	CH_3	~3000
	ν_2 : v. asym.	1320			
	ν_3 : def.	520		C—O	1200—1300
—NH—C(=O)—NH—	C=O Am.I, v.	1670	benzenic ring	ν_4 : $CH\delta_1$	685
	NH, v.	3330		ν_{14} : $CH\delta p_1$	1 030
				ν_{13} : C—C, v.	1 440
				ν_{12} : CH, v.	3 085

The spectral data *) confirm the structure, suggested by chemical analysis, of the synthetized ureins.

---

*) We gratefully acknowledge the co-operation of Eng. Eugenia Stroescu from the Radiobiological and Molecular Biology Center of the Ministry of Health. We are also indebted to Prof. D. Bîrcă-Gălăţeanu of the Bucharest Polytechnic Institute, for interpreting the bands.

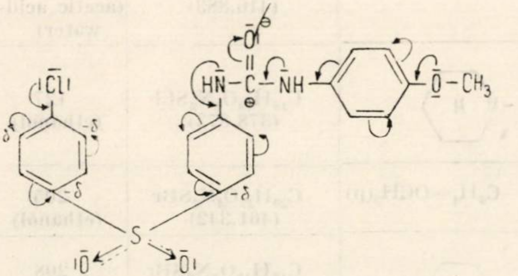
Pharmacological activity *)

The guidance evasion-sedation test, intended to establish the tranquilizing effect of the products, has been applied to the new synthetized ureins. The studied products generally displayed a sedative effect in doses of 400 – 700 mg/kg-body weight, when administered intraperitoneally to groups of 20 albino mice each. The sedation effect on the experienced animals was of 20 – 60 per cent at 30, 60, and 90 minutes after the administration of the product. No lethal cases appeared, the toxicity of the products being extremely low.

We have under way a thorough pharmacodynamic study on the central nervous system, supplemented by a study of the antidiabetic and cytostatic effects of the products; the results will form the subject matter of future works.

The introduction as substituents of polar groups with high electromer effect (+E) in the *para*-position of the aromatic nucleus causes a particular distribution of the electronic densities in the molecule of the ureins synthetized by us. The influence of the effect produced by the substituents is transmitted unaltered by means of the vinylog structure of the whole molecule as far as its centre of biological activity, represented by the urea function, thus promoting the interrelations with the cellular biological pharmoreceptors, as shown in a series of previous, systematic researches.[2-6]

If we represent the distribution of electronic densities at the molecular level, we observe the influence exerted by the substituents which promote the marking of the minimum electronic density in the carbonyl group of the urea function, considered by us as determining the activity :



This allows the hypothesis that the structure of the new products could be therapeutically interesting, taking also into account the extremely reduced toxicity of these ureins.

---

*) The pharmacological study on the tranquilizing effect of the products has been carried out in the Pharmacological Laboratory of the Bucharest Faculty of Medicine by Drs P. Gane and A. Granici, to whom our gratitude is due.

[2] C. Chiriţă, C. Demetrescu, V. Ion, D. Selmiciu and A. Mavrodin, *Rev. Roumaine Chim.*, **11**, 1315 (1966).

[3] C. Demetrescu, P. Gheorghiu, E. Görk, C. Chiriţă, A. Mavrodin and A. Teitel, *Pharmazie*, **10**, 634 (1965).

[4] P. Gheorghiu, C. Demetrescu, D. Steflea, C. Chiriţă, E. Kaiser and A. Mavrodin, *Compt. rend. Soc. Biol. France*, **159**, 1081 (1965).

[5] A. Teitel, C. Demetrescu, E. Görk, C. Chiriţă, P. Gheorghiu and A. Mavrodin, *Acta Biol. Med. German.*, **15**, 329 (1965).

[6] A. Teitel, C. Chiriţă, C. Demetrescu, E. Görk and A. Mavrodin, *Thérapie*, **20**, 1431 (1965).

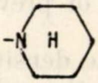
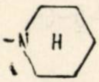
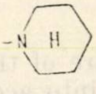
EXPERIMENTAL

The diphenylsulfonyl-4′-carboxylic acid azide, the diphenyl-sulfonyl-4-chloro-4′-carboxylic acid azide and the diphenylsulfonyl-4-bromo-4′-carboxylic acid azide have been synthetized following the steps presented in a previous research. [7]

We show for illustration the synthesis of two new products of type I and II respectively. The physical constants and the analytical data concerning the new products are presented in the synoptical table here enclosed.

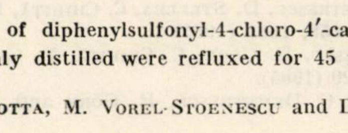
Table 2

Synthetized products: $R-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-CO-R'$

No	R	R′	Gross formula and molecular weight	M. p. and recrystallization solvent	Yeld %	N %	
						Calcd.	Found
1	−H	$-NH-C_6H_5-OCH_3(p)$	$C_{20}H_{18}O_4N_2S$ (382.434)	187° (Acetic-acid-water)	69	7.32	7.47
2	−H		$C_{18}H_{20}O_3N_2S$ (344.424)	157° (ethanol)	57	8.13	8.30
3	−Cl	$-NH-C_6H_4-OCH_3(p)$	$C_{20}H_{17}O_4N_2SCl$ (416.883)	235° (acetic acid-water)	60	6.72	6.80
4	−Cl		$C_{18}H_{19}O_3N_2SCl$ (378.873)	127° (ethanol)	51	7.39	7.45
5	−Br	$-NH-C_6H_4-OCH_3(p)$	$C_{20}H_{17}O_4N_2SBr$ (461.342)	205° (ethanol)	56	6.07	6.18
6	−Br		$C_{18}H_{19}O_3N_2SBr$ (432.332)	208° (ethanol)	63	6.61	6.68

No. 1 : S % calcd. : 8.38 found : = 8.42
No. 2 : S % calcd. : 9.31 found : = 9.35

The *N*-[*4-(4′-chloro-phenylsulfonyl)-phenyl*]-*N′-piperidyl-formamide*



$Cl-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-C(=O)-N(C_5H_{10})$

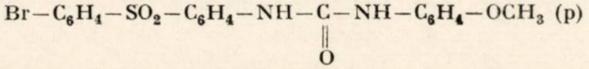
0.5 gm (0.001 mole) of diphenylsulfonyl-4-chloro-4′-carboxylic acid azide and 3 ml (0.001 mole) piperidine freshly distilled were refluxed for 45 minutes. The solution was hot filtered and then intensely cooled. White crystals were obtained with m.p. = 127° (ethanol), soluble in ethanol, methanol and acetic acid, insoluble in ligroin, benzol and sulfuric ether.

---

[7] A. Mavrodin, V. Zotta, M. Vorel-Stoenescu and D. Oţeleanu, *Pharm. Zentralh*, 9, 353 (1955).

$C_{18}H_{19}O_3N_2SCl$ *Calcd.* : N, 7.39
(M = 378.873) *Found.* : N, 7.45%

The *N*-[*4-(4′-bromophenyl-sulfonyl)-phenyl*]-*N′-p-methoxyphenyl-urea*



$$Br-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-NH-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-NH-C_6H_4-OCH_3\ (p)$$

0.5 gm (0.001 mole) of diphenylsulfonyl-4-bromo-4′ carboxylic acid azide and 0.5 gm (0.001 mole) in 5 ml anhydrous piridine dissolved p-anisidine were refluxed for 45 minutes. The solution was hot filtered and intensely cooled. Pink crystals were obtained with m.p. = = 205° (ethanol), soluble in ethanol, acetic acid and acetone, insoluble in ether, toluol and xylol.

$C_{20}H_{17}O_4N_2SBr$ *Calcd.* : N, 6.07% ;
(M = 461.342) *Found* : N, 6.18%.

CONCLUSIONS

New diarylsulfonyl-ureins are synthetized by means of the Curtius degradation reaction starting from the diphenylsulfonyl-4′-carboxylic acid azide, the diphenylsulfonyl-4-chloro-4′-carboxylic acid azide and the diphenylsulfonyl-4-bromo-4′-carboxylic acid azide respectively, in the presence of *p*-anisidine and piperidine.

The investigations aimed at obtaining new products with activity on the central nervous system in non-toxic doses. Their structure was chemically and spectroscopically confirmed. On the basis of the pharmacological data obtained the structure *versus* therapeutical activity relation is discussed.

Revue Roumaine de Chimie, 12, 1529–1534 (1967)

NEUE ANGABEN ÜBER DIE GETREIDEVERWERTUNG

M. IONESCU
vom Landwirtschaftlichen Institut, Bukarest, Bd. Mărăşti, 59

Eingegangen am 8. Juni 1967

Unsere Untersuchungen zeigten, daß das Embryo der Maiskörner eine größere Zerreiblichkeit als diejenige des Mehlkörpers aufweist; es läßt sich durch Mahlen feiner zerkleinern. Daher führt das Mahlen der Maiskörner und die durch Sieben durchgeführte Fraktionierung des entstandenen ungebeutelten Mehls zu Mehlen verschiedener Extraktion, deren chemische Zusammensetzung und Nährwert verschieden ist. Aus diesem Grund sind manche Fraktionen zur Ernährung der Jungtiere und des Geflügels, wie auch zur Brotherstellung aus Mehlgemisch geeignet — da sie Verdaulichkeitseigenschaften und hohen Nährwert besitzen — während andere Fraktionen zur Ernährung und Mästung der Tiere (Schweine), zur Erzeugung von Grieß und Luxusmehl, wie auch von Bier, Stärke, Alkohol usw. geeignet sind.

Unsere Untersuchungen[1] zeigten, daß das Embryo der Maiskörner eine größere Zerreiblichkeit als diejenige des Mehlkörpers aufweist; es läßt sich durch Mahlen feiner zerkleinern. Daher führt das Mahlen der Maiskörner und die durch Sieben durchgeführte Fraktionierung des entstandenen ungebeutelten Mehls zu Mehlen verschiedener Extraktion, worin das Verhältnis zwischen den chemischen Bestandteilen der Körner verändert ist, und zwar in umgekehrter Richtung als im Falle der Fraktionierung des Weizenmehls.

Entsprechend der Angaben in Tabelle 1, werden durch Mahlen des Weizens und durch Fraktionierung seines ungebeutelten Mehls Extraktionen erzielt, deren Gehalt an Cellulose, Mineralstoffen, Fett und Vitaminen desto geringer ist, je niedriger der Extraktionsgrad des Mehls ist. Dagegen werden durch Mahlen der Maiskörner und durch Fraktionierung des entstandenen ungebeutelten Mehls Extraktionen erzielt, deren Gehalt an Cellulose, Mineralstoffen, Fett und Vitaminen desto höher ist, je niedriger der Extraktionsgrad des Mehls ist. Nachfolgende Untersuchungen[2] zeigten, daß diese Erscheinung allgemein ist, wie aus den Angaben der Tabellen 2 und 3 hervorgeht; die betreffenden Tabellen geben die mittlere chemische Zusammensetzung der ungebeutelten Mehle an,

---

[1] M. Ionescu und M. Ivănescu, *Comun. Acad. R.P.R.*, **10**, 1205 (1956).

[2] M. Ionescu, M. Ivănescu, S. Gogîlniceanu, A. Ciofu und M. Ferando, *Lucr. Secţ. Biol. Agric. Acad. R.P.R.*, **4**, 319 (1957).

Tabelle 1

Chemische Zusammensetzung des ungebeutelten Weizen- und Maismehls* und der aus diesem Mehl erzielten 0–30 Extraktionen

Art und Extraktionsgrad des Mehls		Cellulose	Bruttoprotein	Stärke + Zucker	Mineralstoffe	Bruttofett
Weizen	0–100 (ungebeuteltes Mehl)	2,51	15,49	71,44	1,92	2,29
	0–30	0,12	13,24	81,40	0,49	1,11
Mais	0–100 (ungebeuteltes Mehl)	2,51	13,09	69,22	1,66	4,37
	0–30	2,65	12,76	63,19	3,37	7,70

* Maismehl der Sorte Dinte de Cal

Tabelle 2

Mittlere chemische Zusammensetzung der aus den Maissorten Dinte de Cal, Românesc und Portocaliu gewonnenen ungebeutelten Mehle, einfachen und komplementären Fraktionen

Bestimmte Bestandteile (g/100 g Trockensubstanz)	Im ungebeutelten Mehl 0–100	In der einfachen Fraktion 0–30	In der komplementären Fraktion 30–100
Bruttoprotein	12,80	13,00	12,56
Stärke	67,00	62,00	70,00
Bruttofett	4,70	9,30	3,50
Mineralstoffe	1,68	3,25	1,00
Summe der bestimmten Bestandteile	88,11	87,55	87,06

Tabelle 3

Mittlere chemische Zusammensetzung der an 10 Maisdoppelhybriden gewonnenen ungebeutelten Mehle, einfachen und komplementären Fraktionen

Bestimmte Bestandteile (g/100 g Trockensubstanz)	Im ungebeutelten Mehl 0–100	In der einfachen Fraktion 0–29,2	In der komplementären Fraktion 29,2–100
Bruttoprotein	11,83	10,91	12,08
Stärke	69,75	71,00	69,00
Bruttofett	4,59	7,15	3,45
Mineralstoffe	1,52	2,29	1,22
Summe der bestimmten Bestandteile	87,69	91,35	85,75

sowie der einfachen (0–30) und komplementären Fraktionen (30–100), welche aus den Maissorten Dinte de Cal, Românesc und Portocaliu (Tabelle 2), wie auch aus 10 doppelten Maishybriden gewonnen wurden (Tabelle 3).

Die in den obenerwähnten Tabellen aufgeführten Angaben zeigen demnach, daß die Fraktionierung der ungebeutelten Maismehle in zwei Teilen zur Erzielung von Erzeugnissen verschiedenartiger chemischer Zusammensetzung und verschiedenen Nährwerts führen; durch Prüfung der Angaben, welche die mittlere chemische Zusammensetzung der ungebeutelten Mehle und der Fraktionen 0—30 und 30—100 bei verschiedenen Maissorten oder doppelten Maishybriden darstellen, gehen folgende Schlußfolgerungen hervor :

a. Die kleinen Fraktionen der Maismehle (0—30) sind besonders reich an Mineralsalzen (Phosphor und Kalzium), an Fett und anderen Lipoiden und an Provitamin A [3]; sie besitzen, wie es unsere vorläufigen Untersuchungen zeigen, einen höheren Gehalt an verdaulichen Proteinen.

b. Die komplementären Fraktionen der Maismehle (30—100) sind dagegen — im allgemeinen — reicher an Stärke, aber ärmer an verdaulichen Proteinen und überhaupt an Mineralsalzen, Fett und Provitamin A.

Diese zwei Typen von Erzeugnissen sind gewissermaßen den Maiskeimen und dem entkeimten Mais ähnlich. Sie werden aber durch Anwendung unseres Verfahrens viel leichter und wirtschaftlicher erhalten, nämlich durch Mahlen der unentkeimten Körner und Trennung des entstandenen Mehls in zwei Fraktionen, durch Verwendung eines Siebs mit bestimmter lichter Maschenweite.

Wegen ihres höheren Gehalts an verdaulichen Proteinen, Fett, Provitamin A und Mineralsalzen, betrachten wir, daß die kleinen Fraktionen (0—30) der Maismehle sich zur Ernährung der Jungtiere und des Fettgeflügels, wie auch zur Bereitung des Brots aus Mehlgemisch am besten eignen.

Die komplementären Fraktionen (30—100) der Maismehle, welche ärmer an Fett und an Mineralsalzen sind, eignen sich unserer Meinung nach besser zur Ernährung der Tiere (Schweine), zur Gewinnung von lagerfesterem Grieß und Luxusmehl, zur Erzeugung des Biers (als Zusatz), der Stärke, des Alkohols, usw.

Aufgrund der obenerwähnten Angaben und Schlußfolgerungen führten wir eine Reihe von Untersuchungen durch, über die Verwendung der verschiedenen Extraktionen des Maismehls, einerseits zur Brotherstellung, andererseits zur Schweinemast.

*

Die Verwendung des Maises zur Brotherstellung ist schon lange bekannt. Unter gewissen wirtschaftlichen Umständen war es notwendig nicht nur ungebeuteltes Weizenmehl zur Bereitung des Brots zu verwenden, sondern auch ein Gemisch von Weizenmehl mit anderen Mehlen, wie zum Beispiel Roggen-, Gerste-, Mais-, oder sogar Hülsenfruchtmehl. Das Verhältnis zwischen den gemischten Mehlen erreichte, im Fall des Maismehls zum Beispiel, über 50%. Unter diesen Bedingungen verliert aber das Mehlgemisch seine Backfähigkeit völlig. Das derartig hergestellte Brot ist nicht schmackhaft, schwer verdaulich und verursacht zahlreiche, in manchen Fällen sehr ernsthafte Erkrankungen.

Die Tatsache, daß der Mais einen sehr wertvollen Nährstoff darstellt, daß er aber nicht auf wissenschaftlichen Grundlagen zur Bereitung des Brots verwendet wurde, veranlaßte uns zur Untersuchung der Frage, ob der Mais zu einer erfolgreichen Brotherstellung benutzt werden kann. Da die positive Lösung dieser Frage einerseits die Erhöhung der Brotmenge, andererseits ein neues Mittel zur Maisverwertung ermöglicht, betrachteten wir dieses Problem als ziemlich wichtig und untersuchungswert.

---

[3] M. Ionescu, E. Stancu, A. Ciofu, M. Ivănescu, M. Ferando und S. Rizescu, *Lucr. şti. Inst. Agr. N. Bălcescu*, **1961**, 203.

Daher unternahmen wir eine Reihe von Versuchen in zwei Richtungen, mit folgendem Zweck :

1. Bestimmung von Natur und Verhältnis der Weizen- und Maismehle welche durch Mischung ihre gute Backfähigkeit behalten können, welche also die Bereitung eines gut verdaulichen Brots gewährleisten.

2. Bestimmung von Natur und Verhältnis der Weizen- und Maismehle, welche durch Mischung zur Bereitung eines Brots führen, dessen Nährwert mit demjenigen des nur aus Weizenmehl hergestellten Brots vergleichbar ist.

Um die erste Frage zu beantworten, führten wir eine Reihe von Untersuchungen durch, [4] welche uns zur Schlußfolgerung führten, daß das Maismehl unter folgenden Bedingungen mit gutem Erfolg zur Brotherstellung verwendet werden kann :

a. Wenn aus dem Weizenmehl die Kleien (ungefähr 15%) entfernt werden, so daß die Extraktion des in Gemisch verwendeten Weizenmehls nicht mehr als 85% beträgt ;

b. Wenn der Anteil des im Gemisch verwendeten Maismehls nicht höher als derjenige der aus dem Weizenmehl entfernten Kleien ist, wenn er also die komplementäre Extraktion des Weizenmehls nicht übertrifft ;

c. Wenn das in Gemisch verwendete Maismehl einen sehr hohen Zerkleinerungsgrad aufweist (wenn es sehr fein ist).

Aufgrund unserer ersten Untersuchungen kamen wir zur Schlußfolgerung, daß es — um den Weizen aufs äußerste zu verwerten — erforderlich ist, zwecks Herstellung eines Brotes mit sehr guten Technologie- und Verdaulichkeitseigenschaften, ein Gemisch aus 85% Weizenmehl 85%iger Extraktion (0—85) und 15% ungebeuteltem, sehr fein gemahlenem Maismehl zu verwenden.

Das aus dem Gemisch von Weizenmehl 85%iger Extraktion und ungebeuteltem Maismehl im obenerwähnten Verhältnis hergestellte Brot besitzt keinen höheren Nährwert als das nur aus ungebeuteltem Weizenmehl hergestellte Brot — obwohl es bessere Verdaulichkeitseigenschaften aufweist. Daher ist die Bereitung dieses Brotes von keinem besonderem Interesse.

Andere unserer Untersuchungen [5,6] zeigten aber, daß das aus dem Gemisch von Weizenmehl der Extraktion 0—85, im Verhältnis von 85%, und Maismehl einfacher 0—30 Extraktion im Verhältnis von 15% hergestellte Brot nicht nur eine bessere Verdaulichkeit gegenüber dem aus ungebeuteltem Weizenmehl bereiteten Brot aufweist, sondern auch einen höheren Nährwert, welcher mit demjenigen des nur aus Weizenmehl der Extraktion 0—85 hergestellten Brotes vergleichbar ist.

Der höhere Wert des aus dem letzterwähnten Mehlgemisch bereiteten Brotes ist durch die chemische Zusammensetzung der einfachen Extraktion (0—30) des Maismehls bedingt, welches einen hohen Gehalt an verdaulichen Proteinen, Lipoiden, Vitaminen, Phosphor und Kalzium besitzt.

---

[4] M. Ionescu, M. Anghelovici und C. Diaconescu. *Probleme agricole*, **6**, 36 (1957).

[5] M. Ionescu und M. Ivănescu, Anuarul lucrărilor ştiinţifice al Institutului Agronomic N.Bălcescu, 1957, S. 179.

[6] M. Ionescu und M. Ivănescu, *Lucr. şti. Inst. Agr. N. Bălcescu*, Serie A, **4**, 137 (1960).

Gegenüber dem aus Weizenmehl der Extraktion 0—85 hergestellten Brot, weist das aus dem obenerwähnten Mehlgemisch bereitete Brot noch den Vorteil auf, daß aus derselben Weizenmenge eine ungefähr um 20% höhere Brotmenge erzielt wird.

*

Beim Herstellen von Brot aus dem obenerwähnten Mehlgemisch bleiben von der Extraktion des ungebeutelten Weizenmehls 15% Kleien und von derjenigen des ungebeutelten Maismehls 70% — welche die komplementäre Fraktion dieses Mehls darstellen (die Extraktion 30—100) und in der Herstellung von Alkohol, Stärke, Butanol usw. oder, insbesondere, durch Ernährung und Mästung der Schweine verwertet werden kann.

In Beziehung auf die Schweinemast führten wir eine Reihe von Untersuchungen durch, zwecks Feststellung des Einflusses, welchen die einfachen und die komplementären Fraktionen des Maismehls auf die Qualität des Schweinefetts und -specks ausüben.[7] Diese Untersuchung führte zu folgenden Schlußfolgerungen:

a. Das Fett, der Rückenspeck und der Bauchspeck, welche durch Mästung der Schweine mit Maismehl einfacher Extraktion (0—35) erzielt werden, sind weniger konsistent und enthalten einen höheren Anteil an flüssigen (ungesättigten) Glyzeriden als diejenigen welche durch Mästung der Schweine mit den komplementären Extraktionen (35—100) des Maismehls erzielt werden.

b. Durch Mästung der Schweine mit den komplementären Extraktionen des Maismehls wird also Speck hoher Qualität erzielt, welcher eine bessere Konsistenz und Haltbarkeit gegenüber dem durch Mästung der Schweine mit den einfachen Extraktionen des Maismehls erzielten Speck aufweist. Die komplementären Extraktionen des Maismehls eignen sich also besser zur Schweinemast als die Maiskörner oder die einfachen Extraktionen des Maismehls, welche wir als zur Ernährung der Jungtiere geeignet betrachten (was wir in einer anderen Arbeit zeigen werden).

c. Die Ernährung der Schweine mit Maismehl komplementärer Extraktion (30—100) führt zu einer größeren Steigerung des Gewichts gegenüber dem Maismehl einfacher Extraktion (0—30), welches an flüssigen Glyzeriden reicher ist; daraus geht hervor, daß die überwiegende Rolle in der Bildung und Ablagerung des Schweinefetts in erster Reihe der Stärke zukommt.

Je proteinreicher das Maismehl verschiedener Extraktionen ist und je ärmer an Stärke, desto besser eignet es sich zur Erzielung des Schinkenschweins (Bacon).

Es ergibt sich also, daß die Ernährung der Schweine mit den komplementären Extraktionen des Maismehls zur Bildung von Speck höherer Qualität und in größerer Menge gegenüber dem durch Ernährung der

---

[7] M. IONESCU, G. BÎIA, M. IVĂNESCU, M. FERANDO und E. CONSTANTINESCU, *Probleme Zootehnice şi Veterinare*, **7**, 23 (1958).

Schweine mit den einfachen Extraktionen des Maismehls – also mit dem ungebeutelten Maismehl – erzielten Speck führt.

*

Weitere Untersuchungen werden die Ernährung des Geflügels und der Jungtiere mit den einfachen und den komplementären Extraktionen des Maismehls bezwecken. Aufgrund des höheren Gehalts der Mehle einfacher Extraktion an Fett, verdaulichen Proteinen, fettlöslichen Vitaminen, Phosphor und Kalzium, werden diese Untersuchungen zeigen ob die Verwendung der Mehle einfacher Extraktion die partielle Ersetzung der zur Ernährung der Kälber bestimmten Milch (in einem gewissen Alter) gestattet, ob also die Menge der zur Ernährung der Menschen und zur Erzeugung von Butter und Käse nötigen Kuhmilch auf diese Weise gesteigert werden kann.

*

Da die Ernährung der Menschen und Tiere von der in einem Nährstoff enthaltenen Menge des verdaulichen Proteins und nicht von derjenigen des Bruttoproteins abhängig ist, führten wir eine Reihe von Untersuchungen durch, in Beziehung auf den proteischen Nährwert der Rumänischen Maissorten, sowie ihres Mehls verschiedener Extraktionsgrade[8]. Diese Untersuchungen führten zu folgenden Schlußfolgerungen:

1. Der Gehalt der Maiskörner an verdaulichem Protein schwankt je nach Sorte, Zerkleinerungsgrad und Extraktionsgrad des Maismehls.
2. Der Gehalt der verschiedenen Extraktionen eines Maismehls an verdaulichem Protein verringert sich gleichlaufend mit der Steigerung des Einfachextraktionsgrads oder mit der Verminderung des Komplementärextraktionsgrads.
3. Die kleinen einfachen Extraktionen oder die großen komplementären Extraktionen des Maismehls sind die reichsten an verdaulichem Protein.
4. Die einfachen Extraktionen eines Maismehls sind reicher an verdaulichen Proteinen als die Komplementärextraktionen.
5. Die einfachen, wie auch die komplementären Extraktionen des Maismehls haben einen höheren proteischen Nährwert, wenn sie vorher durch Wiedermahlen zu einem fortgeschrittenen Zerkleinerungsgrad gebracht werden. In diesem Fall hat der Gehalt an verdaulichem Protein der verschiedenen einfachen und komplementären Extraktionen des Maismehls einen sehr hohen verdaulichen proteischen Wert.

Diese letzten Schlußfolgerungen zeigen, daß das im Mais enthaltene verdauliche Protein in der Nahrung der Tiere am günstigsten verwertet werden kann, nur im Falle wenn der Mais durch Mahlen zu einem sehr fortgeschrittenen Zerkleinerungsgrad gebracht wird (was praktisch durch Wiedermahlen oder durch Kochen des Mehls in Wasser durchgeführt wird) oder wenn in der Nahrung ausschließlich die kleinen einfachen Mehlextraktionen des üblich gemahlenen Maises verwendet werden.

---

[8] M. Ionescu und M. Ivănescu, *Probleme Agricole*, **2**, 31 (1958).

F 1103

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

INDEX DU TOME 12 (1967)

INDEX DES AUTEURS

Page

Albescu I., voir Spacu P., ... 667

Almasi L. und A. Hantz, E. Weissmann, E. Hamburg, Über heteroorganische Verbindungen. XXXI. Infrarotspektroskopische und Leitfähigkeitsuntersuchungen der Addukte der O,O-Dialkyldithiophosphorsäuren mit sekundären und terziären Aminen 1269

Almasi N., voir Szotyori L. 1155

Andrei Z., voir Niac G. 801

Angelescu E. and M. Radu, Relationship between the electrical conductivity and the dispersion degree of lyophilic colloids. IX. 0.2 M sodium stearate, -oleate and -elaidate in the presence of aliphatic alcohols with linear chain 1359

Angelescu Em. et I. V. Nicolescu, Études des caractéristiques structurelles et semi-conductrices du polyacétylène stéréorégulier 1261

Antonescu L., voir Spacu P. 21

Arsenescu N., Arylthiazathiolium salts. The action of sulfur monochloride on N-sulfinylarylamines 427

Atanasiu I. A. et M. Fiti, L'étude de la réversibilité de l'oxydation radiolytique des ions I^-, en présence de KH_2PO_4 297

Avram M., voir Gheorghiu M. D. . . 1063

Bacaloglu R., voir Dick I. . 607, 617, 629

— voir Kerek F. 1381

Bădărău E., voir Popescu A. 471

Badea V., voir Cristescu C. 913

— voir Cuiban F. A. 535

Bădilescu I., voir Simon Z. 243

Balaban A. T., Chemical graphs. III. Reactions with cyclic six-membered transition states 875

— voir Fărcașiu D. 899

— and F. Harary, Chemical graphs. IV. Dihedral groups and monocyclic aromatic compounds 1511

Bălăiță C., voir Bărbulescu N. . . . 705

Balint A. und A. Demian, J. Reichel, Absorptions- und Reflexionsspektren von 3,6-Dichlor-2,5-diarylamino-1,4-benzochinonen 561

Page

— und A. Demian, J. Reichel, Reflexions- und Fluoreszenzspektren von substituierten Triphen-dioxazinverbindungen 791

— voir Reichel J. 783

Baltă E., voir Baltă P. 1435

Baltă P., Le rôle du TiO_2 et du ZnO dans les verres semi-conducteurs à base de V_2O_5 83

— and E. Baltă, Resistivity changes of semiconducting glass based on vanadium pentoxide 1435

Bărbulescu F. et E. Constantinescu, I. Șt. Popescu, H. Dengel, Détermination de la tension de vapeurs dans des capillaires par des mesures de forces électromotrices 925

— and V. Petrescu, J. Păun, Membrane potentials with ion-exchange membranes. II. Graphite oxide cation-exchange membrane 727

— et L. Roller-Popescu, Contribution à l'étude de la corrosion du zinc et de l'étain et de leurs alliages en milieu acide. 929

Bărbulescu N. and C. Greff, C. Bălăiță, Synthesis of oxazolidinic dispirans 705

Bebeșel P. I. et C. N. Ţurcanu, L'état chimique des atomes ^{32}P résultés de la réaction nucléaire $^{32}S(n, p)^{32}P$ dans le soufre élémentaire. II. L'extraction du radiophosphore sous forme de $^{32}POCl_3$ . . . 95

— et C. N. Ţurcanu, L'état chimique des atomes ^{32}P résultés de la réaction nucléaire $^{32}S(n, p)^{32}P$ dans le soufre élémentaire. III. La concentration du radiophosphore sur le phosphore rouge 437

— et C. N. Ţurcanu, L'état chimique des atomes ^{32}P résultés de la réaction nucléaire $^{32}S (n, p) ^{32}P$ dans le soufre élémentaire. IV. L'influence de l'oxygène 441

Bodea C. and V. Fărcășan, T. Panea, Synthetical phenothiazine glycosides. I. O-glucosides of 3-hydroxy-1,7,9-trichloro-phenothiazine and N-glucosides of phenothiazine. 697

— und G. Neamţu, V. Tămaş, Partialsynthesen von Dehydrocarotinoiden. VI. Dehydro-carotinoide aus Lycoxanthin-palmitat 701
— voir Nicoară E. 547, 1029
— voir Tămaş V. 1517

Bostan M. et M. Poni, Sels complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique. V. Complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec le baryum et des bases du groupe de la pyridine 493
— voir Popescu I. 1251
Bota V., voir Macarovici Gh. Const. 151
Botar Al., voir Marcu Gh. 645
Boyd G. V., Calculation of the reactivity of 2,4,6-trimethylpyrylium ion by a refined HMO method . . . 1133
Brezuleanu V., voir Sahini V. E. . . 367
Brumă M., voir Stoicescu-Crivetz L. 1245
Budiu T., voir Duca A. 479
Burlacu I. et S. Lică, L'amélioration des caractéristiques électriques des accumulateurs du type Zn(KOH)AgO par certaines additions dans l'électrolyte 1099
Cădariu I., voir Máthé J. 949
Caraculacu G. and L. Stoicescu-Crivetz, I. Zugrăvescu, Poly(1,3,4-oxadiazoles) by the polycondensation reaction between dihydrazides and diimidate dihydrochlorides . . 1021
— voir Zugrăvescu I. 109
— and I. Zugrăvescu, Polyacylamidrazones and poly(1,2,4-triazoles) by the reaction between diimidates and dihydrazides 291
Chiorean L., voir Popper E. 999
Chiriac C. et L. Stoicescu-Crivetz, I. Zugrăvescu, Polypyrazoles-amides 1489
Chiriţă C., voir Demetrescu C. . 1033, 1039
— voir Mavrodin Al. 1523
Chirulescu T. and E. Segal, Gas chemisorption on ferromagnetic powder. II. Hydrogen, oxygen, ferrite systems 1295
Cihodaru Şt., voir Ralea R. 861
Cilievici D., voir Nicolau G. 691
Ciobanu A., voir Popescu I. 1251
Ciomârtan D. and D. Negoiu, Roentgenographic study of the $Ag_2[PtCl_6]$ and $Ca[PtCl_6].8H_2O$ compounds . . 285
— voir Spacu P. 145
Cismaru D. and A. Geangu-Moisin, The oxidation of tungsten at high temperatures. The system $W+CO_2$ 1425
Ciurea L., voir Sahini V. E. 355
Cocou F., voir Zăvoianu D. 1141
Comşa G., voir Murgulescu I. G. . . 1171
Constantin V., voir Sahini V. E. . . 1405
Constantinescu E., voir Bărbulescu F. 925
— voir Murgulescu I. G. . . 199, 223, 339
Constantinescu M., voir Grigorovici A. 63
Constantinescu O., voir Grigorovici A. 63
Constantinescu-Simon O., voir Răileanu D. 105
Cordiş V., voir Ripan R. 375
Cordoş E., voir Liteanu C. . . . 985, 989
Costache D., voir Popa Gr. 963
Costea C., voir Gavăt I. 1127
Crişan I. Al., Die Auflösung von Niederschlägen unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasserstoffionen und eines komplexierenden Liganden . 813
— Die Verknüpfung (Konnexion) der Gleichgewichte der komplexen Substitutions- und Additionsreaktionen. Anwendungen in der analytischen Chemie 819
— voir Liteanu C. 569, 1475
Cristea Al., voir Olinescu R. 1299, 1307, ... 1311
— and R. Olinescu, E. Thomas, Cl. Nicolau, The action of vitamin K_3 on the haemoglobin-methaemoglobin equilibrium. IV. Qualitative analysis of kinetic equations. 1315
— and R. Olinescu, E. Thomas, Cl. Nicolau, The action of vitamin K_3 on the haemoglobin-methaemoglobin equilibrium. V. The specification of the kinetic scheme by numerical calculation of the rate constants using the CIFA —4 digital computer 1331
Cristescu C. and V. Badea, 6-Azauracil derivatives with potential cytostatic activity. V. The synthesis of 1-methyl-5-mercapto-6-azauracil. 913
Cuiban F. A. and V. Badea, G. V. Pescaru, Peptides. I. Peptide syntheses of glutamic acid 535
Daniel V., voir Răileanu D. 1367
Demetrescu C., voir Chiriţă C. . . . 1033
— et C. Chiriţă, V. Ion, Contribution à la chimie des oxazolones. Nouvelles classes de diphénylsulfonylhydrazides obtenues par décyclisation de l'anneau azlactonique. Composés à action sur le système nerveux 1039
— voir Mavrodin Al. 1523
— voir Teodorescu N. 1049
Demian A., voir Balint A. . . . 561, 791
— voir Reichel J. 783
Dengel H., voir Bărbulescu F. . . . 925
Dick I. und R. Bacaloglu, A. Maurer, Ultrarotspektren von Komplexverbindungen der Pyrazolonreihe. I. Struktur der N-substituierten 4-Aminoantipyrinverbindungen und ihrer Salze mit komplexen Anionen 607
— und R. Bacaloglu, A. Maurer, Ultrarotspektren von Komplexverbindungen der Pyrazolonreihe. II.

Struktur von Chelatkomplexen der N-substituierten 4-Aminoantipyrinderivate mit verschiedenen Elementen 617
— und R. Bacaloglu, A. Maurer, Ultrarotspektren von Komplexverbindungen der Pyrazolonreihe. III. Die Struktur der Komplexverbindungen des Antipyrins mit Co^{+2}, Zn^{+2}, Cd^{+2}, Fe^{+3} und NCS^{-} bzw. des 4-Amino-antipyrins mit Be^{+2}. 629

Dima M., voir Marcu M. M. 1353
— voir Scondac I. 677, 1011
— and I. Scondac, A. Roman, Polymers with reactive groups. V. Viscosimetric titration of methacrylic acid N-vinyl-2-pyrrolidone copolymers 1003

Dinescu M. et V. Mihăilă, A. B. Susan, Méthode et appareillage pour la synthèse de l'iodobenzène-^{131}I . . 91

Dinescu R., voir Solacolu Ș. 1449

Doruțiu A., voir Macarovici Gh. Const. 463

Drăgănescu Al., voir I. Gavăt . 131, 1127

Drăgulescu C. et S. Fruchter, M. Zaharia, La séparation du niobium d'avec le tantale par chromatographie en couche mince 139
— voir Marchidan S. 635
— und R. Pomoje, Untersuchungen über die Extraktion des Eisens aus salzsauren Lösungen mit Butylazetat. II. 37
— und R. Pomoje, I. Menessy, C. Mihăiescu, Metallkomplexe der N-Carboxymethyl-anthranylsäure (Phenylglycin-orthocarbonsäure). I. Über das Ligandenspektrum . . . 553
— et P. Tribunescu, Sur la structure des cobalticyanures de cobalt et de cobalt et thallium 943
— und P. Tribunescu, I. Menessy, Hydrolyse von Berylliumoxalaten 31
— und P. Tribunescu, I. Menessy, Über die Kinetik der thermischen Zersetzung von alkalischen Oxaloberyllaten 389

Drăgușin I., New methods of determining organo-mercuric compounds used as fungicides. IV. Rapid volumetric microdetermining of phenylmercury acetate contained in technical or conditioned fungicides . . . 1235
— and A. Gavriliuc, A rapid micromethod for the volumetric determination of sulfur in coal and petroleum products 1239

Duca A. und T. Budiu, Heteropolymolybdate. Bestimmung der Instabilitätskonstanten durch das papierchromatographische Verfahren . . 479
— voir Ripan R. 375

Dumitrescu S., voir Simionescu Cr. . . 407

Elian M., voir Popovici M. 583

Facsko Gh., voir Marchidan S. . . . 635

Fărcaș A., voir Ripan R. 1443

Fărcășan V., voir Bodea C. 697

Fărcașiu D., True and apparent equilibrium constants for the isomerisations accompanied by side-reactions 795
— and C. Uncuța, A. T. Balaban, Pyrylium salts obtained by diacylation of olefines. XVII. Acylation with acid chlorides catalysed by perchloric acid 899

Fărcașiu M., voir Istrățoiu R. . . . 1429
— and Cl. Nicolau, Charge transfer complexes. The determination of equilibrium constants for complexes formed by tetracyanoethylene with substituted pyridines 1209

Fătu D., voir Popescu A. 471
— voir Schönberger A. 1205

Feldman D., voir Simionescu Cr. . . . 1481

Fey L., voir Szotyori L. 1155

Fișel S. et L. Roman, I. Popescu, M. Poni, Combinaisons zinc diarylamides 511

Fiti M., voir Atanasiu I. A. . . . 297

Florean E., voir Popper E. 1229

Frenkel Z., voir Silberg Al. . . . 905

Fruchter S., voir Drăgulescu C. . . 139

Găinar I., voir Vîlcu R. 181

Gănescu I. und Cs. Várhelyi, Beiträge zur Chemie des Hexathiocyanatochrom(III)-ions. VI. Neue rhodanilatähnliche Verbindungen mit *p*-Anisidin 395

Gavăt I. and C. Costea, Al. Drăgănescu, Catalytic activity of pyrolyzed urea-formaldehyde polymers and of some melamine and benzoguanamine condensation polymers with substances containing CO groups 1127
— and A. Drăgănescu, C. Stoicescu, Polymers with conjugated double bonds from melamine, benzoguanamine and compound containing carbonyl groups . . s. 131

Gavriliuc A., voir Drăgușin I. . . . 1239

Geangu-Moisin A., voir Cismaru D. . . 1425

Georgescu M., voir Teoreanu I. . . . 529

Ghenciulescu A., voir Necșoiu I. . . 1503

Gheorghiu C., voir Spacu P. . 21, 269, 1459

Gheorghiu M. D. and M. Avram, Some theoretical considerations of free benzocyclobutadiene dimerization 1063

Ghirvu C. I., voir Sahini V. E. . . . 237

Giurgiu D., voir Popescu I. 1251

Goina T. and I. Ristea, M. Munteanu, Determination of the neutralization heat of the monopyrogallolboric acid 1095
Gospodaru P., voir Vasiliu R. 421
Grecu I. et M. Neamţu, Combinaisons complexes des thiosemicarbazones. II. Chlorures thiosemicarbazon-mercure(II) 1115
Greff C., voir Bărbulescu N. 705
Grigorovici A. and T. Năşcuţiu, O. Constantinescu, M. Constantinescu, Behaviour of inorganic ions on ion exchangers and on chromatographic paper, in organic solvent acid media. I. Zinc, cadmium, mercury 63
Gropşianu Z. und D. Kohn, A. Iovi, Zum Studium des Verdampfens von Harnstofflösungen. I. 485
— und D. Kohn, A. Iovi, Beitrag zum Studium des Verdampfens von Harnstofflösungen. II. 721
Hamburg E., voir Almaşi L. 1269
— voir Macarovici Gh. Const. . . . 151
— voir Szotyori L. 1155
Hantz A., voir Almaşi L. 1269
Harary F., voir Balaban A. T. . . . 1511
Herdlicka C., voir Sternberg S. . . . 771
Hillebrand M., voir Sahini V. E. . . 361
— voir Volanschi E. 751
Hopârtean E., voir Liteanu C. 517
Höber O. and M. Popescu, R. Portocală, Spectrophotometric study of the interaction between ribonucleic acid (RNA) and deoxyribonuclease (DN-ase) on filter paper . 429
Iliescu V., voir Năşcuţiu T. 853
Illyes Gh., voir Nicoară E. 547
Ioan V., voir Popovici M. 583
Ion V., voir Demetrescu C. 1039
Ionescu M., Neue Angaben über die Getreideverwertung 1529
Ionescu N. I., voir Murgulescu I. G. 1395
Ionescu-Vasu L., voir Zuca Şt. . . . 1285
Iosif E., voir Popa Gr. 169
Iovi A., voir Gropşianu Z. 485, 721
Istrăţoiu R. and M. Fărcaşiu, Cl. Nicolau, Electron paramagnetic resonance investigations of some irradiated unsaturated compounds 1429
Ivana E. und E. Popa, Absorption spectrum of NO_3^- in molten hydrated nitrates of Co^{+2}, Ni^{+2} and Cd^{+2} 541
Keplinger E., voir Sahini V. E. . . . 361
Kerek F. und R. Bacaloglu, G. Ostrogovich, Das System Ammoniumnitrat—Guanidiniumnitrat—Wasser. Berechnung der optimalen Kristallisationsbedingungen eines der Salzkomponenten 1381
Kohn D., voir Gropşianu Z. . . . 485, 721
Kovács G., voir Radovici O. . . 731, 1411
Kulcsár G. J., voir Vodnár I. 401
Lică S., voir Burlacu I. 1099
Liteanu C. et E. Cordoş, Sur un nouveau procédé de préparation du bioxyde de soufre en partant du sulfate de calcium. I. Le système NaCl-$CaSO_4$ 985
— et E. Cordoş, Étude de l'équilibre liquide-solide du système ternaire $CaSO_4$-LiCl-KCl 989
— und I. Al. Crişan, Über die Bewertung des chemischen Analyseverfahrens 1475
— und I. Al. Crişan, G. Theiss, Die Bestimmung des Silbers (I) mit Komplexon III durch eine neue Substitutionsmethode und doppelte Titration 569
— et E. Hopârtean, Le titrage conductométrique à résistance indicatrice. I. Le titrage conductométrique de l'acide chlorhydrique en solutions concentrées de chlorure de sodium 517
— voir Lukács I. 993, 1347
— and F. Mărgineanu, D. Macarovici, Thin-layer thermochromatography. I. The separation of diamidophosphates from triamidophosphates 503
Literat L., L'activité catalytique de certaines alumines réductrices non stœchiométriques 1213
Luca C., voir Popa Gr. 169
Lukács I. et C. Strusievici, E. Weissmann, C. Liteanu, Sur les vanadates. XI. La conductibilité électrique, les spectres IR et les spectres Debye-Scherrer des composés de la famille $Na_x\,V_x{}^{IV}V^{V}_{2-x}\,O_5(0<x\leqslant 1)$ 993
— et C. Strusievici, C. Liteanu, Sur les vanadates. XII. Composés de la famille $K_xV_x{}^{IV}V_{2-x}VO_5(0<x=1)$. 1347
Macarovici D., voir Liteanu C. . . . 503
Macarovici Gh. Const. et V. Bota, E. Hamburg, Le spectre infrarouge de la benzhydrazide, des *o*-, *m*-, *p*-aminobenzhydrazides et de leurs combinaisons complexes avec le sulfate de cuivre. 151
— et A. Doruţiu, Combinaisons complexes aux dérivés diphényliques. XXI. Combinaisons complexes des sels de mercure (II) avec des acides aliphatiques et le *p,p'*-diaminodiphénylméthane 463
— und F. Mánok, Cs. Várhelyi, Polarographisches Verhalten von $[Co(en)_3]^{3+}$ und $[Pt(en)_3]^{4+}$ in Anwesenheit von Cyclohexandiondioxim 279

— et R. Micu-Semeniuc, Étude sur les sulfamides, les benzamides et les benzhydrazides. XXIII. Le spectre en infrarouge des *o*-, *m*-, *p*-aminobenzamides et de leurs combinaisons complexes avec le chlorure de cuivre (II) 1469
— and E. Perţe, E. Moţiu, Combinaisons complexes avec des hydroxyacides. VI. Les complexes du Ga^{3+} et In^{3+} avec l'acide gluconique 975
— und G. Schmidt, Komplexverbindungen mit Diphenylderivaten. XX. Komplexverbindungen der Kupfer (II)-diphenylcarbonate mit Anilin und Diaminodiphenylen . . 453
— et C. Stanisav, G. Niac, La cinétique et le mécanisme de la réaction entre l'ion hexaaquochromique et l'ion polyphosphate 743
— et M. Voluşniuc-Birou, L'interaction du GeO_2 avec l'acide saccharique et les saccharates de sodium 163
Macovei V. P., voir Sahini V. E. . . 237
Magearu V., voir Popa Gr. 1107
Maior O., voir Nicolau G. 691
Măndăşescu L. and M. Popovici, I. Matei, Syntheses of polyurethane elastomers, starting materials and intermediates. XIV. Polyacetalurethanes 125
Mandravel C., L'étude des interactions moléculaires dans les mélanges binaires d'acides sélénieux et perchlorique par la spectroscopie de l'infrarouge 305
Mandric Gh., voir Matei I. 715
Mánok F., voir Macarovici Gh. Const. 279
Mantsch H. H. and W. Seiffert, V. Zanker, The high resolution nuclear magnetic resonance spectrum of acridine-N-oxide 1137
Marchidan S. and Gh. Facsko, C. Drăgulescu, Polarographic study of niobium (V) reduction in hydrochloric acid-thiocyanate medium . 635
Marcu Gh. und Al. Botar, Papierelektrochromatographische Untersuchung der Bildung von Verbindungen des Urans und einiger Begleitelemente in Gegenwart von Essigsäure. I. Trennung des UO_2^{2+} von Y^{3+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Sr^{2+} und Cs^{+} 645
— and Gh. Murgu, Paper electrophoretic study of the formation of lanthanum and cerium complexes with gluconic acid using La^{140} and Ce^{141} 957
— et Fl. Tolea, V. Săcelean, L'analyse des solutions d'uranyle par la méthode des réflexions des radiations β. II. L'analyse des solutions d'azotate d'uranyle en présence de Al, Fe, Co, Ni, Cu et Pb 653
Marcu M. M. and M. Dima, Coordination polymers. I. Coordination polymerisation (polycoordination) of terephthalic bis-thiosemicarbazone with mercury (II) and cadmium (II) 1353
Marcu P., voir Popper E. 1229
Mărgineanu F., voir Liteanu C. 503
Matei I., voir Măndăşescu L. 125
— and Gh. Mandric, V. Ţăranu, I. A. Schneider, Polybenzimidazoles derived from 3, 4, 3′, 4′-tetraaminodiphenylmethane 715
— voir Petruş A. 117
Máthé J. and I. Cădariu, Complex compounds of hydroxy-acids with trivalent metal ions. XVI. Spectral properties and the structure of manganese (III) tartrate 949
Maurer A., voir Dick I. . . 607, 617, 629
Mavrodin Al., voir Chiriţă C. . . . 1033
— and C. Demetrescu, C. Chiriţă, D. Selmiciu, Synthesis of diarylsulfonyl-ureins with tranquilising effect. II. 1523
Mavrodin M., voir Spacu P. 1223
Maxim I., voir Ralea R. 523
Menessy I., voir Drăgulescu C. 31, 389, 553
Mercheş M., voir Solacolu Ş. . . . 1449
Micu-Semeniuc R., voir Macarovici Gh. Const. 1469
Mihăescu C., voir Drăgulescu C. . . 553
Mihăilă V., voir Dinescu M. 91
Mihalcea I., voir Murgulescu I. G. 573, 763
Moşanu E., voir Răileanu D. . . 105, 1367
Moţiu E., voir Macarovici Gh. Const. 975
Munteanu M., voir Goina T. 1095
Murgu Gh., voir Marcu Gh. 957
Murgulescu I. G. and G. Comşa, Comparative study of oxygen and carbon monoxide adsorption influence on the Hall tension of thin copper films 1171
— et E. Constantinescu, Contributions à l'étude des potentiels normaux d'électrode. I. 199
— et E. Constantinescu, Contributions à l'étude des potentiels normaux d'électrode. II. 223
— et E. Constantinescu, Contributions à l'étude des potentiels normaux d'électrode. III. 339
— and N. I. Ionescu, The effect of oxygen chemisorption on the electric properties of unsintered thin silver films 1395
— i I. Mihalcea, Deistvie γ-izlutchenia na vodnyie rastvory gexamminkobalta 763

— and T. Oncescu, J. Păun, I. Mihalcea, The radiolysis of the complex oxalates in aqueous solutions. I. Kinetics and mechanism of the radiolysis of Co-trisoxalato-complex in aqueous solution 573

— und T. Oncescu, Z. Simon, Redoxreaktionen der komplexen Oxalate einiger dreiwertiger Übergangsmetalle. I. Trioxalationen 737

— und T. Oncescu, Z. Simon, Redoxreaktionen der komplexen Oxalate einiger dreiwertiger Übergangsmetalle. II. Substituierte Oxalationen 755

— and O. Radovici, N. Totir, The determination of kinetic parameters of the reaction $Cd^{++} + 2e \rightleftarrows Cd$ (Hg) 231

— and L. Topor, Thermodynamical data of molten rubidium and caesium halides from vapour pressure determinations 1077

— et D. Topor, Electromigration dans les nitrates alcalins fondus 1279

— et I. Vartires, Sur le potentiel standard des films de cuivre minces 1069

— and I. Vartires, O. Radovici, Electrochemical behaviour of silver thin films 215

Năşcuţiu T., The paper chromatography of inorganic substances. IV. The R_F-values of inorganic ions in n-propanol-HCl mixtures . . . 839

— The paper chromatography of inorganic substances. V. The R_F-values of several inorganic ions in t-butyl alcohol-hydrochloric acid solvents 845

— voir Grigorovici A. 63

— and V. Iliescu, The paper chromatography of inorganic substances. VI. The R_F-values of several inorganic ions in pentyl alcohols-HCl solvents 853

Neamţu G., voir Bodea C. 701

Neamţu M., voir Grecu I. 1115

Necşoiu I. and A. Ghenciulescu, M. Renţea, C. N. Renţea, C. D. Nenitzescu, The Etard reaction. V. Friedel-Crafts type by-products of the toluene and ethylbenzene reaction with chromyl chloride 1503

— voir Renţea C. N. 1495

Negoiu D., voir Ciomârtan D. 285

Nenitzescu C. D., voir Necşoiu I. . 1503

— voir Răileanu D. 105, 1367

— voir Renţea C. N. 1495

— voir Popovici M. 583

Niac G. und Z. Andrei, Komplexe der dreiwertigen Metalle mit organischen Hydroxysäuren. XXIV. Spektrophotometrische Untersuchung der Ferritartrate 801

— voir Macarovici Gh. Const. . . 743

Nicoară E. and Gh. Illyes, M. Şuteu, C. Bodea, The conformation of crustaxanthin 547

— and M. Şuteu, C. Bodea, Relative polarity of retrodehydro- and 3,4-dehydrocarotenoids 1029

Nicolau Cl., voir Cristea Al. . . . 1315, 1331

— voir Fărcaşiu M. 1209

— voir Istrăţoiu R. 1429

— voir Olinescu R. . . . 1299, 1307, 1311

Nicolau G. et O. Maior, D. Cilievici, Recherches dans le domaine des composés d'insertion. Composés d'insertion de la thiourée avec des hétérocycles phénoxathiiniques . . . 691

Nicolescu I. V., voir Angelescu Em. 1261

Noghin C., voir Simionescu Cr. . . . 1481

Olinescu R., voir Cristea Al. . . 1315, 1331

— and E. Thomas, Al. Cristea, Cl. Nicolau, The action of vitamin K_3 on the haemoglobin-methaemoglobin equilibrium. I. Oxygen and glucose consumption 1299

— and E. Thomas, Al. Cristea, Cl. Nicolau, The action of vitamin K_3 on the haemoglobin-methaemoglobin equilibrium. II. The modifications of methaemoglobin level . . 1307

— and E. Thomas, Al. Cristea, Cl. Nicolau, The action of vitamin K_3 on the haemoglobin-methaemoglobin equilibrium. III. The evolution of lactic acid and pyruvic acid . . . 1311

Oncescu T., voir Murgulescu I. G. 573, ... 737, 755

Oprea S., voir Simionescu Cr. 51

Ostrogovich G., voir Kerek F. . . . 1381

Panea P., voir Bodea C. 697

Pascu N., L'utilisation de la spectrométrie *gamma* pour la détermination de l'or des minérais aurifères indigènes par radio-activation par neutrons thermiques 1123

— voir Ripan R. 263

Pătroescu C., voir Popa Gr. 447, 969

Păun J., voir Bărbulescu F. 727

— voir Murgulescu I. G. 573

— voir Vlagiu I. 1085

Perţe E., voir Macarovici Gh. Const. 975

Pescaru G. V., voir Cuiban F. A. . . 535

Petrescu V., voir Bărbulescu F. . . 727

Petrovanu M., voir Zugrăvescu I. . 109

Petruş A. and I. Matei, Synthesis of polyurethane elastomers, starting materials and intermediates. XIII. Effect of structure on thermal stability of polyester-urethanes . . . 117

Pirtea Th. I., La détermination gravimétrique du mercure en présence d'autres éléments 937

Pitea I., voir Popper E. 999

Ploștinaru S., voir Spacu P. . . 383, 671
Podină C., voir Sahini V. E. 1405
Pomoje R., voir Drăgulescu C. . . 37, 553
Poni M., voir Bostan M. 493
— voir Fișel S. 511
Pop Gh., voir Ripan R. 3, 7, 13
Popa E., voir Ivana E. 541
Popa Gr. et D. Costache, Détermination des traces de cobalt par la méthode cinétique 963
— and E. Iosif, C. Luca, Stability of complex cadmium iodides in methanol-water mixtures 169
— and V. Magearu, Investigation on the formation in solution of the complex combination of Co(II) and Ni(II) with diethylamine by means of the "metal-complex" electrode Ag[Ag (Et$_2$NH)$_2$]$^+$, Et$_2$NH . . . 1107
— and Ri Zin Su, C. Pătroescu, The spectrophotometric study of the reaction between Tl(III) and methylviolet 969
— und C. Pătroescu, Spektrophotometrische Untersuchung der Reaktion zwischen In(III) und Nilblau A 447
Popescu A. et E. Segal, E. Bădărău, D. Fătu, Les propriétés des catalyseurs solides. L'analyse thermodifférentielle, l'analyse thermogravimétrique et la susceptibilité magnétique des catalyseurs à base d'oxyde de molybdène-oxyde de fer 471
Popescu I. et A. Ciobanu, D. Giurgiu, M. Bostan, Combinaisons aluminium-arylamidiques 1251
— voir Fișel S. 511
Popescu I. Șt., voir Bărbulescu F. . . 925
Popescu M., voir Hörer O. 429
Popovici Marg. and V. Ioan, M. Elian and C. D. Nenitzescu, Synthesis and reactions of 6-phenyl-2 : 3-benzobicyclo [3.1.0] hex-2-en-4-one . . 583
Popovici M., voir Măndășescu L. . . 125
Popper E. und L. Chiorean, I. Pitea, Das photokolorimetrische Studium der Reaktion zwischen Os(VIII) und der p-Aminohippursäure . . . 999
— et E. Florean, P. Marcu, Microdosage du bismuth en présence du plomb et du cadmium. II. 1229
— et L. Roman, E. Tabără, M. Șerban, Un nouvel indicateur d'adsorption utilisé en argentométrie . . 659
Portocală R., voir Hörer O. 429
Radovici O. et G. Kovács, La corrosion integranulaire des alliages de Al-5Mg et Al-4Cu 731
— and G. Kovács, Some electrochemical aspects of stress corrosion of a few Al-Mg alloys 1411
— voir Murgulescu I. G. . . . 215, 231
— and N. Totir, The anodic oxidation of methanol on platinized platinum electrodes 1199
— and C. Vass, Kinetics of electrodeposition of copper from acid solutions 1181
Radu M., voir Angelescu E. 1359
Răileanu D. and O. Constantinescu-Simon, E. Moșanu, C. D. Nenitzescu, Improved preparatory method for N,O-diacetyl indoxyl and N-acetylindoxyl 105
— and V. Daniel, E. Moșanu, C. D. Nenitzescu, Oxidative dimerisation of indoxyl enamines to 2,2′-biindolyl derivatives 1367
Ralea R. und T. Ungurenașu, Șt. Cihodaru, Polytitanocene. II. bis-Cyclopentadienyl-titan(IV)-cyclosulfane 861
— und C. Ungurenașu, I. Maxim, Polytitanocene. I. Methacryltitanocene 523
Reichel J., voir Balint A. . . . 561, 791
— und A. Balint, A. Demian, Absorptionsspektren von substituierten Triphen-dioxazinverbindungen . . 783
Rențea C. N., voir Necșoiu I. . . . 1503
— and M. Rențea, I. Necșoiu, C. D. Nenitzescu, The Etard reaction. IV. Oxidation of ethylbenzene with chromyl chloride 1495
Rențea M., voir Necșoiu I. 1503
— voir Rențea C. N. 1495
Reutov O. A., O dvukh mekhanizmakh elektrofilnovo zameshchenia i nasyshchenovo atoma ugleroda 313
Ri Zin Su, voir Popa Gr. 969
Ripan R. und A. Duca, V. Cordiș, Bestimmung der Basizität und der Instabilitätskonstante der Phosphor-12 Vanadinsäure 375
— et A. Fărcaș, La chimie du système cobalt-cyan-triéthylènetétramine . 1443
— et N. Pascu, L'étude des hétéropolycombinaisons (h.p.c.) avec du tungstène et du cobalt par radio-électrophorèse et radiochromatographie . 263
— et Gh. Pop, L'acide ascorbique comme agent réducteur. I. Étude de la réaction entre l'acide ascorbique et l'acide azotique 3
— et Gh. Pop, L'acide ascorbique comme agent réducteur. II. Cinétique de la réduction des ions de palladium avec de l'acide ascorbique, en présence du chlorure de potassium et de l'acide azotique 7
— et Gh. Pop, L'acide ascorbique comme agent réducteur. III. La séparation de l'or et du palladium

d'avec le platine, en utilisant l'acide ascorbique comme agent réducteur 13
— et V. Săcelean, Dosage gravimétrique de l'uranium avec l'acide *m*-aminobenzoïque : et 1,10-phénanthroline. Dosage volumétrique indirecte par titrage de l'amino-acide du complexe avec azotite de sodium . . 17
— et A. Şuteu, L'utilisation des hétéropolycombinaisons comme échangeurs d'électrons. Note I. L'utilisation du phosphomolybdovanadate de quinine comme échangeur d'électrons 1339
Ristea I., voir Goina T. 1095
Roller-Popescu L., voir Bărbulescu F. 929
Roman A., voir Dima M. 1003
— voir Scondac I. 677, 1011
Roman Lucia, voir Fişel S. 511
Roman L., voir Popper E. 659
Săcelean V., voir Marcu Gh. 653
— voir Ripan R. 17
Sahini V. E. and V. Brezuleanu, SCF-MO calculation of the electronic energy levels of $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 367
— and L. Ciurea, E. Volanschi, Spectral study of some metal-ketyls . . 355
— et V. Constantin, C. Podină, Étude des toluidines par spectrométrie de masse 1405
— and C. I. Ghirvu, V. P Macovei, On the electronic structure and spectrum of the benzenesulphonated anion 237
— and E. Keplinger, M. Hillebrand, On electronic absorption spectra of nitrophenols 361
Sauciuc A., voir Zugrăvescu I. . . . 109
Schmidt G., voir Macarovici Gh. Const. 453
Schneider I. A., voir Matei I. . . . 715
Schönberger F. und D. Fătu, E. Segal, Kinetische Parameter aus thermogravimetrischen Messungen der Zersetzung einiger Kobalt(II)-Komplexe mit Picolinen 1205
Scondac I., voir Dima M. 1003
— and A. Roman, M. Dima, Polymers with reactive groups. IV. Potentiometric titration of methacrylic acid N-vinyl-pyrrolidone copolymers and of their potassium salts 677
— and A. Roman. M. Dima, Polymers with reactive groups. VI. Viscosimetric studies on the methacrylic acid N-vinyl-2-pyrrolidone copolymers 1011
Segal E., voir Chirulescu T. 1295
— voir Popescu A. 471
— voir Schönberger E. 1205
— et M. Teodorescu, L'étude des propriétés de chimisorption et photosorption des couches minces semiconductrices. Le système oxygène-oxyde de zinc 75
Seiffert W., voir Mantsch H. H. . . 1137
Selmiciu D., voir Mavrodin Al. . . . 1523
Şerban M., voir Popper E. 659
Silberg Al. et Z. Frenkel, L. Szotyori, E. Stanciu, Contributions à l'étude des thiazoles. XVII. Les synthèses et les propriétés de quelques nouveaux dérivés diphényl-2,4 méthyl-5 thiazoliques 905
Simionescu Cr. und S. Dumitrescu, Das Studium der Polymerisation von Acetylenderivaten. I. Die Polymerisation von Phenylacetylen mittels Triisopropyl-Bor 407
— et D. Feldman, Photopolymérisation de l'acrylonitrile en présence des colorants réactifs comme photosensibilisateurs 1481
— S. Oprea, Die Kinetik der Peroxydation von Schilfzellstoff mit Anwendungen auf den Pfropfungsvorgang 51
Simon Z. and I. Bădilescu, Decomposition reaction of diazoderivatives and diazonium salts 243
— voir Murgulescu I. G. 737, 755
Solacolu Ş. et R. Dinescu, M. Zaharescu, M. Mercheş, La synthèse de la zéolite de sodium du type a en présence des composés organiques bipolaires-sels sodiques des amino-acides 1449
Spacu P. and I. Albescu, Refractometric study on the formation of dysprossium complex halides 667
— et C. Gheorghiu, L. Antonescu, Coordination compounds of Cu(II) with morpholinebiguanide. II. . . 21
— and C. Gheorghiu, Contributions to the coordinative chemistry of ruthenium. Coordination compounds of ruthenium with biguanide derivatives 1459
— and C. Gheorghiu, N. Vlădescu, Coordination compounds of Pt(II) and Pt(IV) with biguanide derivatives. III. 269
— et M. Mavrodin ,L'étude du système azotate d'uranyl-acide-1-(2'-hydroxynaphtyl azo)-2-naphtol-4-sulphonique — eau 1223
— et S. Ploştinaru, L'étude spectrophotométrique du système $LnCl_3$-chrome azurol S 383
— et S. Ploştinaru, Composés nouveaux du lutétium et du terbium avec des acides organiques 671
— and M. Teodorescu, D. Ciomârtan, Magnetic properties and structure of some complex amines of iron(II) 145

Stanciu E., voir Silberg Al. 905
Stanisav C., voir Macarovici Gh. Const. 743
Sternberg S. and C. Herdlicka, Potentiometric and thermodynamic study of molten salt mixtures with common cation: $NaI+NaCl$, $NaI+NaBr$, $NaBr+NaCl$ 771
— and M. Terzi, Potentiometric and thermodynamic study of molten mixtures. Lead iodide and sodium or caesium iodide 1417
— and V. Vasilescu, Ultrasonic velocity and adiabatic compressibility in molten salts mixtures: $KCl+KBr$, $PbCl_2+NaCl$, $PbCl_2+KCl$ 1187
Stoicescu C., voir Gavăt I. 131
Stoicescu-Crivetz L., et M. Brumă, Poly-1,3,4-oxadiazoles III. La polycondensation du 5-aminotétrazole avec les dichlorures d'acides . . . 1245
— voir Caraculacu G. 1021
— voir Chiriac C. 1489
Ştrul M. and I. Zugrăvescu, Heterocyclic polymers. I. Poly-4-hydroxy-6-(*p*-phenylene)-pyrimidines . . 867
Strusievici C., voir Lukacs I. . 993, 1347
Susan A. B., voir Dinescu M. 91
Şuteu A., voir Ripan R. 1339
Şuteu M., voir Nicoară E. . . . 547, 1029
Szentgyörgyi P., The determination of sorption parameters of stabilized nickel catalysts 589
— Measurement of the $Ni\text{-}Cr_2O_3$ catalyst activity by means of the benzene hydrogenation reaction 597
Szotyori L. und L. Fey, N. Almási, E. Hamburg, Die Reaktion zwischen Natriumalkoxiden und Halogenketonen. V. Einwirkung des Natriummethoxides auf *p*-, *m*- und *o*-Methyl-α-brom-propiophenon 1155
— voir Silberg Al. 905
Tabără E., voir Popper E. 659
Tămaş V., voir Bodea C. 701
— und C. Bodea, Partialsynthesen von Dehydrocarotinoiden mittels $TiCl_4$. I. Einwirkung von $TiCl_4$ auf β-Carotin, Zeaxanthin und Physalien . . . 1517
Ţăranu V., voir Matei I. 715
Teodorescu M., voir Segal E. 75
Teodorescu Marg., voir Spacu P. . . 145
Teodorescu N. et C. Demetrescu, M. Vanghelovici, La réaction de complexation de certaines nouvelles hydrazides aryliques à action psychoénergisante. Combinaisons complexes des hydrazides de l'acide α-benzoylamino-cinnamique . . . 1049
Teoreanu I. et M. Georgescu, Activation de quelques composés alumineux appartenant au système $CaO\text{-}MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ 529
Terzi M., voir Sternberg S. 1417
Theiss G., voir Liteanu C. 569
Thomas E., voir Cristea Al. . 1315, 1331
— voir Olinescu R. 1299, 1307, 1311
Tolea Fl., voir Marcu Gh. 653
Topor D., voir Murgulescu I. G. . . . 1279
Topor L., voir Murgulescu I. G. . . 1077
Totir N., voir Murgulescu I. G. . . . 231
— voir Radovici O. 1199
Tribunescu P., voir Drăgulescu C. . . 31, ... 389, 943
Truţia Ath. and M. Vodă, Optical low temperature spectra of the divalent cobalt in polycrystalline alkaly chloride layers 191
Ţurcanu C. N., voir Bebeşel P. I. 95, 437, 441
Uncuţa C., voir Fărcaşiu D. 899
Ungurenaşu C., voir Ralea R. . . 523, 861
Vanghelovici, M., voir Teodorescu N. 1049
Várhelyi Cs., voir Gănescu I. . . . 395
— voir Macarovici Gh. Const. . . . 279
Vartires I., voir Murgulescu I. G. . 215, ... 1069
Vasilescu I. J., On the existence, structure and properties of radon compounds 835
Vasilescu V., voir Sternberg S. . . . 1187
Vasiliu R. et P. Gospodaru, L'étude du greffage photochimique de l'acrylonitrile sur la carboxyméthylecellulose 421
Vass C., voir Radovici O. 1181
Vîlcu R. und I. Găinar, Löslichkeit der Gase unter Druck in Flüssigkeiten. I. Das System Kohlendioxid-Wasser 181
Vlădescu N., voir Spacu P. 269
Vlagiu I. and J. Păun, Kinetics of the γ-ray homogeneous polymerization of acrylonitrile. I. The determination of transfer constants 1085
Vodă M., voir Truţia Ath. 191
Vodnár I. und G. J. Kulcsár, Partielle Methanoxydation durch Initieren mit Ozon. V. Beiträge zur Strukturbestimmung des bei den elektrischen Dunkelentladungen gebildeten festen Peroxids 401
Volanschi E. and M. Hillebrand, Spectral study of the positive ions of phenoxathiin and its sulphoxide 751
— voir Sahini V. E. 355
Voluşniuc Birou M., voir Macarovici Gh. Const. 163
Weissmann E., voir Almási L. . . . 1269
— voir Lukács I. 993
Zaharescu M., voir Solacolu Ş. . . . 1449
Zaharia M., voir Drăgulescu C. . . . 139
Zanker V., voir Mantsch H. H. . . . 1137

Zăvoianu D. et F. Cocou, Recherches sur l'hydrolyse des nitriles. IX. L'effet de l'α-méthylation sur la réactivité des α-n-alcoyl-phényl-acétonitriles 1141

Zuca Șt. and L. Ionescu-Vassu, Electrical conductance of binary mixtures of molten salts with common cation 1285

Zugrăvescu I., voir Caraculacu G. . 291, ... 1021

— voir Chiriac C. 1489

— und M. Petrovanu, A. Caraculacu, A. Sauciuc, Die Addition von Philodienen an Phthalazin. I. 109

— voir Știrul M. 867

INDEX DES SUJETS

A

— Absorption spectrum of NO_3^-, E. Ivana and E. Popa 541
— Accumulateurs, I. Burlacu et S. Lică 1099
— Acetylenderivate, Polymerisation von -n, Cr. Simionescu und S. Dumitrescu 407
— Acridine-N-oxide, N. H. Mantsch, W. Seiffert and V. Zanker 1137
— Acrylonitrile, Greffage photochimique de l'—, R. Vasiliu et P. Gospodaru 421
— Acrylonitrile, Photopolymérisation de l'—, Cr. Simionescu, D. Feldman et C. Nochiu 1481
— Acrylonitrile, Polymerization of , I. Vlagiu and J. Păun 1085
— Activation de quelques composés allumineux, I. Teoreanu et M. Georgescu 529
— Addition von Philodienen an Phthalazin, I. Zugrăvescu, M. Petrovanu, A. Caraculacu, und A. Sauciuc 109
— Adsorption of oxygen and carbon monoxide, I. G. Murgulescu and G. Comșa 1171
— Alcoyl-phénylacétonitrile, D. Zăvoianu et F. Cocou 1141
— Alumines réductrices, L. Literat 1213
— Aluminium-arylamidiques, Combinaisons —, I. Popescu, A. Ciobanu, D. Giurgiu et M. Bostan 1251
— Aluminium-magnesium alloys, O. Radovici and G. Kovács 1411
— Aminobenzamides, Spectre infrarouge des —, Const. Gh. Macarovici et R. Micu-Semeniuc 1469
— Ammoniumnitrat — Guanidiniumnitrat — Wasser, F. Kerek, R. Bacaloglu und G. Ostrogovici 1381
— Anodic oxidation of methanol, O. Radovici and M. Totir 1199
— Argentométrie, Indicateur d'adsorption utilisé en —, E. Popper, L. Roman, E. Tabără et M. Șerban 659
— Arylthiazathiolium salts, N. Arsenescu 427
— Ascorbic, L'acide — comme agent réducteur, R. Ripan et Gh. Pop, 3, 7, 13
— Auflösung von Niederschlägen, Die —, I. Al. Crișan 813
— Azauracil derivatives, C. Cristescu and V. Badea 913
— Azotate d'uranyle-calcon, P. Spacu et M. Mavrodin 1223

B

— Baryum, Complexes de l'acide 5-nitrobarbiturique avec le —, M. Bostan et M. Poni 493
— Benzensulphonated anion, Electronic structure and spectrum of the —, V. E. Sahini, C. I. Ghirvu and V. P. Macovei 237
— Benzhydrazide, Le spectre infrarouge de la —, Const. Gh. Macarovici, V. Bota et E. Hamburg 151
— Benzochinone, Absorptions- und Reflexionsspektren von -n, A. Balint, A. Demian und J. Reichel 561
— Benzocyclobutadiene, M. D. Gheorghiu and M. Avram 1063
— Berylliumoxalat, Hydrolyse von -en, C. Drăgulescu, P. Tribunescu und I. Menessy 31
— Bewertung des chemischen Analyseverfahrens, C. Liteanu und I. Al. Crișan 1475
— Biindolyl derivatives, D. Răileanu, V. Daniel, E. Moșanu and C. D. Nenitzescu 1367
— Binary mixtures of molten salts, Ș. Zuca and L. Ionescu-Vassu 1285
— Bioxyde de soufre, C. Liteanu et E. Cordoș 985
— Bismuth, Microdosage du —, E. Popper, E. Florean et P. Marcu 1229

C

— Cadmium iodides, Stability of complex —, Gr. Popa, E. Iosif and C. Luca 169
— Capillaire, Détermination de la tension des vapeurs dans des -s, F. Bărbulescu, E. Constantinescu, I. St. Popescu et H. Dengel 925

— Carboxymethyl-anthranylsäure, Metallkomplexe der —, C. Drăgulescu, R. Pomoje, I. Menessy und C. Mihăescu 553
— Catalyseurs solides, Les propriétés des -s, A. Popescu, E. Segal, E. Bădărău et D. Fătu 471
— Charge transfer complexes, M. Fărcaşiu and Cl. Nicolau 1209
— Chemical graphs. III. A. T. Balaban 875
— Chemical graphs. IV. A. T. Balaban and F. Harary 1511
— Chimisorption et photosorption de couches minces semi-conductrices, E. Segal et M. Teodorescu . . . 75
— Cobalt, Complex combinations of —, Gr. Popa and V. Mageru 1107
— Cobalt, Détermination des traces de —, Gr. Popa et D. Costache . . 963
— Cobalt, Hétéropolycombinaisons avec du —, R. Ripan et N. Pascu . 263
— Cobalt, Optical low temperature spectra of the —, Ath. Truţia and M. Vodă 191
— Cobalt-cyan-triéthylènetétramine, R. Ripan et A. Fărcaş . . . 1443
— Cobalt-trisoxalato-complex, The radiolysis of the —, I. G. Murgulescu, T. Oncescu, J. Păun and I. Mihalcea 573
— Cobalticyanures, C. Drăgulescu et P. Tribunescu 943
— Coordination polymers, M. M. Marcu and M. Dima 1353
— Composés d'insertion, G. Nicolau, O. Maior et D. Cilievici 691
— Copper, Coordination compounds, P. Spacu, C. Gheorghiu and L. Antonescu 21
— Copper, Electrodeposition of —, O. Radovici and C. Vass 1181
— Corrosion integranulaire des alliages, O. Radovici et G. Kovács . . 731
— Corrosion du zinc et de l'étain, F. Bărbulescu et L. Roller-Popescu 929
— Crustaxanthin, E. Nicoară, Gh. Illyes, M. Şuteu and C. Bodea . . 547

D

— Dehydro-carotinoide, C. Bodea, G. Neamţu und V. Tămaş, -n 701
— Dehydrocarotinoids, E. Nicoară, M. Şuteu and C. Bodea 1029
— Dehydro-carotinoide, V. Tămaş und C. Bodea, -n 1517
— N, O-Diacetylindoxyl and N-acetylindoxyl, D. Răileanu, O. Constantinescu-Simon, E. Moşanu and C. D. Nenitzescu 105
— Dialkyl-dithiophosphorsäuren, L. Almási, A. Hantz, E. Weissmann und E. Hamburg 1269
— Diarylsulfonyl-ureins, Al. Mavrodin, C. Demetrescu, C. Chiriţă and D. Selmiciu 1523
— Diazoderivatives and diazonium salts, Z. Simon and I. Bădilescu . 243
— Dysprossium complex halides, P. Spacu and I. Albescu 667

E

— Eisen, Extraktion des -s, C. Drăgulescu und R. Pomoje 37
— Elektrofilnoe zameshchenia i syshchenogo atoma ugleroda, O. A. Reutov 313
— Electronic energy levels, SCF-MO calculation of the —, V. E. Sahini and V. Brezuleanu 367
— EPR of some irradiated unsaturated compounds, R. Istrăţoiu, M. Fărcaşiu and Cl. Nicolau 1429
— Esters carbamiques, C. Chiriţă, C. Demetrescu et Al. Mavrodin . . 1033
— Etard reaction, I. Necşoiu, A. Ghenciulescu, M. Renţea, C. N. Renţea and C. D. Nenitzescu 1503
— Etard reaction, R. N. Renţea, M. Renţea, I. Necşoiu and C. D. Nenitzescu 1495

F

— Ferritartrate, Spektrophotometrische Untersuchung der —, G. Niac und Z. Andrei 801
— Films de cuivre minces. Sur le potentiel standard des —, I. G. Murgulescu et I. Vartires 1069
— Flüssigkeiten, Löslichkeit der Gase unter Druck in —, R. Vîlcu und I. Găinar 181

G

— Gas chemisorption on ferromagnetic powder, T. Chirulescu and E. Segal 1295
— Germanium, Bioxyde de —, Const. Gh. Macarovici et M. Voluşniuc-Bifou 163

— Gexamminkobalt, Deistvie γ-izluchenia na —, I. G. MURGULESCU i I. MIHALCEA 763

— Getreideverwertung, M. IONESCU . 1529

H

— Harnstofflösungen, Zum Studium des Verdampfens von —, Z. GROPŞIANU, D. KOHN und A. IOVI . . 485, 721

— Heterocyclic polymers, M. ŞTRUL and I. ZUGRĂVESCU 867

— Heteropolymolybdate, A. DUCA und T. BUDIU 479

— Hexaaquochromique, L'ion —, CONST. GH. MACAROVICI, C. STANISAV et G. NIAC 743

— Hexachloroplatinic acid compounds, Roentgenographic study, D. CIOMÂRTAN and D. NEGOIU 285

— Hexathiocyanatochrom-ions, I. GĂNESCU und CS. VÁRHELYI 395

— Hydrazides aryliques, N. TEODORESCU C. DEMETRESCU et M. VANGHELOVICI 1049

— Hydroxyacides, Combinaisons complexes avec des —, CONST. GH. MACAROVICI, E. PERŢE et E. MOŢIU . 975

I

— Indium, Spektrophotometrische Untersuchung, GH. POPA und C. PĂTROESCU 447

— Inorganic ions on ion exchangers and on chromatographic paper, A. GRIGOROVICI, T. NĂŞCUŢIU, O. CONSTANTINESCU and M. CONSTANTINESCU 63

— Inorganic substances, The paper chromatography of —, T. NĂŞCUŢIU, ... 839, 845

— Inorganic substances, The paper chromatography of —, T. NĂŞCUŢIU and V. ILIESCU 853

— Iodobenzène-^{131}I, M. DINESCU, V. MIHĂILĂ et A. B. SUSAN 91

— Ion-exchange membranes, Membrane potentials with —, F. BĂRBULESCU, V. PETRESCU and J. PĂUN 727

— Iron, Complex amines of —, M. SPACU, M. TEODORESCU and D. CIOMÂRTAN 145

— Isomerization, Equilibrium constants for the -s, D. FĂRCAŞIU . . 795

K

— Kobaltkomplexe mit Picolinen, E. SCHÖNBERGER, D. FĂTU und E. SEGAL 1205

— Kobalt(III) und Platin(IV)-komplexe, Polarographisches Verhalten von -n, CONST. GH. MACAROVICI, F. MÁNOK und CS. VÁRHELYI . . . 279

— Kupfer-Diphenylcarbonate, Komplexverbindungen der —, CONST. GH. MACAROVICI und G. SCHMIDT . . . 453

L

— Lanthane, Étude spectrophotométrique, P. SPACU et S. PLOŞTINARU 383

— Lanthanum and cerium complexes, GH. MARCU and GH. MURGU . . . 957

— Lutétium, Composés nouveaux du —, P. SPACU et S. PLOŞTINARU . . 671

— Lyophilic colloids, E. ANGELESCU and M. RADU 1359

M

— Manganèse tartrate, J. MÁTHÉ and I. CĂDARIU 949

— Mélanges binaires d'acides sélénieux et perchlorique, C. MANDRAVEL . . 305

— Mercure, Combinaisons complexes des sels de —, CONST. GH MACAROVICI et A. DORUŢIU 463

— Mercure, La détermination gravimétrique du —, TH. I. PIRTEA . . . 937

— Metal-ketyls, Spectral study of some —, V. E. SAHINI, L. CIUREA and E. VOLANSCHI 355

— Methanoxydation durch Initiieren mit Ozon, I. VODNÁR und G. J. KULCSÁR 401

— Methyl-brom-propiophenone, L. SZOTYORI, L. FEY, N. ALMASI und E. HAMBURG 1155

— Molten salt mixtures, S. STERNBERG and C. HERDLICKA 771

— Molten salt mixtures, S. STERNBERG and M. TERZI 1417

— Molten salts mixtures, S. STERNBERG and V. VASILESCU 1187

— Monopyrogalloboric acid, T. GOINA, I. RISTEA and M. MUNTEANU . . . 1095

N

— Nickel catalysts, P. Szentgyörgyi 589, 597
— Niobium, Polarographic study of —, S. Marchidan, Gh. Facsko and C. Drăgulescu 635
— Niobium, La séparation du —, C. Drăgulescu, S. Fruchter et M. Zaharia 139
— Nitrates alcalines fondus, I. G. Murgulescu et D. Topor 1279
— Nitrophenol, Electronic absorption spectra of -s, V. E. Sahini, E. Keplinger and M. Hillebrand 361

O

— Or, Détermination de l'—, N. Pascu 1123
— Organo-mercuric compounds, I. Drăgușin 1235
— Osmium, Photokolorimetrisches Studium, E. Popper, L. Chiorean und I. Pitea 999
— Oxalationen, I. G. Murgulescu, T. Oncescu und Z. Simon . . . 737, 755
— Oxaloberyllat, C. Drăgulescu, P. Tribunescu und I. Menessy . . . 389
— Oxazolidinic dispirans, N. Bărbulescu, C. Greff and C. Bălăiță . . 705
— Oxazolones, C. Demetrescu, C. Chiriță et V. Ion 1039
— Oxydation radiolytique des ions I^-, L'—, I. A. Atanasiu et M. Fiti . 297

P

— Peptides, F. A. Cuiban, V. Badea and G. V. Pescaru 535
— Peroxydation von Schilfzellstoff, Cr. Simionescu und S. Oprea . . . 51
— Phenothiazine glycosides, C. Bodea, V. Fărcășan and T. Panea . . . 697
— Phenoxathiin, Spectral study of —, E. Volanschi and M. Hillebrand 751
— 6-Phenyl-2 :3-benzobicyclo[3.1.0]-hex-2-en-4-one, M. Popovici, V. Ioan, M. Elian and C. D. Nenitzescu 583
— Phosphomolybdovanadate de quinine, R. Ripan et A. Șuteu 1339
— Phosphor-12 Vanadinsäure, Bestimmung der Basizität der —, R. Ripan, A. Duca und V. Cordiș 375
— Platinum, Coordination compounds of —, P. Spacu, C. Gheorghiu and N. Vlădescu 269
— Polyacétylène, Em. Angelescu et I. V. Nicolescu 1261
— Polyacylamidrazones and poly(1,2,4-triazoles), Gh. Caraculacu and I. Zugrăvescu 291
— Polybenzimidazoles, I. Matei, Gh. Mandric, V. Țăranu and I. A. Schneider 715
— Polymers with conjugated double bonds, I. Gavăț, A. Drăgănescu and C. Stoicescu 131
— Polymers with reactive groups, M. Dima, I. Scondac and A. Roman . . 1003
— Polymers with reactive groups, I. Scondac, A. Roman and M. Dima 677, 1011
— Poly-1,3,4-oxadiazoles, G. Caraculacu, L. Stoicescu-Crivetz and I. Zugrăvescu 1021
— Poly-1,3,4-oxadiazoles, L. Stoicescu-Crivetz et M. Brumă 1245
— Polypyrazoles-amides, C. Chiriac, L. Stoicescu-Crivetz et I. Zugrăvescu 1489
— Polytitanocene, R. Ralea, C. Ungurenașu und Șt. Cihodaru . . . 861
— Polytitanocene, R. Ralea, C. Ungurenașu und I. Maxim 523
— Polyurethane elastomers, L. Măndășescu, M. Popovici and I. Matei 125
— Polyurethane elastomers, A. Petruș and I. Matei 117
— Potentiels normaux d'électrode, I. G. Murgulescu et E. Constantinescu 199, 223, 339
— Pyrazolonreihe, Ultrarotspektren von Komplexverbindungen der —, I. Dick, R. Bacaloglu und A. Maurer 607, 617, 629
— Pyrilium salts, D. Fărcașiu, C. Uncuța and A. T. Balaban 899

R

— Radon compounds, I. J. Vasilescu 835
— Réaction nucléaire $^{32}S(n,p)^{32}P$ dans le soufre élémentaire, P. I. Bebeșel et C. N. Țurcanu 95, 437, 441
— Ribonucleic acid and deoxyribonuclease, Spectrophotometric study, O. Hörer, M. Popescu and R. Portocală 429
— Rubidium and caesium halides, Thermodynamical data of —, I. G. Murgulescu and L. Topor . . . 1077
— Ruthenium, Coordinative chemistry of —, P. Spacu and C. Gheorghiu 1459

S

— Semiconducting glass based on vanadium pentoxide, P. Baltă and E. Baltă 1435
— Silber, Die Bestimmung des -s, C. Liteanu, I. Al. Crișan und G. Theiss 569
— Silver thin films, I. C. Murgulescu, I. Vartires and O. Radovici. 215
— Substitutions- und Additionsreaktionen, I. Al. Crișan 819
— Sulphur, Micromethod for the volumetric determination of —, I. Drăgușin and A. Gavriliuc. 1239
— System Cd-Hg/Cd, Kinetic parameters of the —, I. G. Murgulescu, O. Radovici and M. Totir 231
— Système ternaire, L'équilibre liquide-solide du —, C. Liteanu et E. Cordoș 989

T

— Terbium, Composés nouveaux du —, P. Spacu et S. Ploștinaru 671
— Thallium, Spectrophotometric study, Gr. Popa, Ri Zin Su and C. Pătroescu 969
— Thiazoles, Al. Silberg, Z. Frenkel, L. Szotyory et E. Stanciu . . . 905
— Thin-layer thermochromatography, C. Liteanu, S. Mărgineanu and D. Macarovici 503
— Thin silver films, I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu 1395
— Thiosemicarbazones, Combinaisons complexes des —, I. Grecu et M. Neamțu 1115
— Titrage conductométrique à résistance indicatrice, C. Liteanu et E. Hopârtean 517
— Toluidines, Spectrophotométrie de masse, V. E. Sahini, V. Constantin et C. Podină 1405
— Trimethylpyrylium ion, G. V. Boyd 1133
— Triphen-dioxazinverbindungen, A. Balint, A. Demian und J. Reichel 791
— Triphen-dioxazinverbindungen, J. Reichel, A. Balint und A. Demian 783
— Tungsten, The oxidation of —, D. Cismaru and A. Geangu-Moisin . 1425

U

— Uran, Papierelektrochromatographische Untersuchung des -s, Gh. Marcu und Al. Botar 645
— Uranium, Dosage gravimétrique de l'—, R. Ripan et V. Săcelean . . 17
— Uranyle, L'analyse des solutions d'—, Gh. Marcu, Fl. Tolea et V. Săcelean 653
— Urea-formaldehyde polymers, I. Gavăt, C. Costea and Al. Drăgănescu 1127

V

— Vanadates, I. Lukács, C. Strusievici et C. Liteanu 1347
— Vanadates, I. Lukács, C. Strusievici, E. Weissmann et C. Liteanu 993
— Verres, semi-conducteurs à base de V_2O_5, P. Baltă 83
— Vitamin K_3, Al. Cristea, R. Olinescu, E. Thomas and Cl. Nicolau 1315, ... 1331
— Vitamin K_3, R. Olinescu, E. Thomas, Al. Cristea and Cl. Nicolau 1299, ... 1307, 1311

Z

— Zéolite de sodium, Ș. Solacolu, R. Dinescu, M. Zaharescu et M. Mercheș 1449
— Zinc-diarylamides, Combinaisons, S. Fișel, L. Roman, I. Popescu et M. Poni 511

ERRATUM

"Polybenzimidazoles derived from 3, 4, 3′, 4′-tetraaminodiphenylmethane" by I. Matei, Gh. Mandric, Valentina Țăranu and I. A. Schneider, **12**, 715—719 (1967)

Page	*For*	*Read*
716 second line from formula	II_a $R=-(CH_2)-$	II_a $R=-(CH_2)_4-$
717 line 22 from top	(I_c) (I_e)	(II_c) (II_e)

La REVUE ROUMAINE DE CHIMIE — paraît 12 fois par an. Toute commande de l'étranger (fascicules ou abonnements) sera adressée à CARTIMEX, Boîte postale 134—135, Bucarest, Roumanie, ou à ses représentants à l'étranger :

ALBANIE, **Ndermarja Shtetnore e Botimeve** – Tirana ■ **R. D. ALLEMANDE, Deutscher Buch-Exp. und –Import,** GmbH Leninstrasse 16–701 Leipzig ■ R. F. ALLEMANDE, **Kubon & Sagner,** POB 68 – 34 Munich ; **W. E. Saarbach,** POB 1510–6, Cologne ■ AUTRICHE, **Globus Buchvertrieb,** Selzgries 16 — Vienne XX ■ BELGIQUE, **Du Monde Entier, 5, Place St.-Jean – Bruxelles** ■ R. P. de BULGARIE, **Raznoiznos,** 1, rue Tzar Assan – Sofia ■ R. P. de CHINE, **Waiwen Shudian,** POB 88 – Pékin ■ R. P. D. CORÉENNE, **Chulphanmul** – Pyong-Yang ■ CUBA, **Cubartimpex,** Calle Ermita 48 San Pedro – La Havane ■ ESPANGE, **Libreria Herder,** Calle de Balmos 26 – Barcelone ■ ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE, **Fam Book Service,** 69 Fifth Avenue Suite 8 F – New York 10003, N.Y. ; **Continental Publications,** 111, South Mermanee Ave., St. Louis, Missouri 63105 ■ FINLANDE, **Akateminen Kirjakauppa,** POB 128 – Helsinki ■ FRANCE, **Messageries de la Presse Parisienne,** 111, Rue Réaumur – Paris 2 ■ GRANDE-BRETAGNE, **Collet's Holdings Ltd.,** Denington Industrial Estate, Wellingborough, Northants ■ HONGRIE, **Kultura,** POB 149 – Budapest 62 ■ ISRAËL, **Haiflepac Ltd.,** 11 Arlesoroff Street – Haïfa ; **Lepac,** 15 Rambom Street – Tel-Aviv ■ ITALIE, **So. Co. Lib. Ri. Export-Import,** Piazza Margana 33 – Rome ■ JAPON, **Nauka Ltd.,** 2 Kanda Zimbocho, 2 Chome Kiyoda-ku – Tokyo ■ R. P. MONGOLE, **Mongolgosknigotorg,** Ulan Bator ■ NORVÈGE, **Norsk Bogimport,** POB 3267 – Oslo ■ PAYS-BAS, **Meulenhoff,** Beulingstraat 2 – Amsterdam ■ POLOGNE, **Ruch,** ul. Wilcza 46 – Varsovie ■ PORTUGAL, **Libreria Buchholz,** Avda. Liberdade — Lisbonne. ■ SUÈDE, **D. C. Fritze,** Fredgatan 2 – Stockholm 16 ■ SUISSE, **Pinkus & Cie,** Froschaugasse 7 – Zurich ■ TCHÉCOSLOVAQUIE, **Artia,** Ve Smeckach 30 – Prague I ■ U.R.S.S., **Mejdunarodnaïa Kniga,** Moscou – G-200 ■ R. D. VIETNAM, **So Xunt Nhap, Khap Sach Bao,** Hai Ba Trung 32 – Hanoï ■ R. S. F. YOUGOSLAVIE, **Jugoslovenska Knjiga,** Terazije 27 – Belgrade ; **Forum,** Vojvode Misica — Novisad ; **Prosveta,** Terazije 16/1 – Belgrade.

En Roumanie, vous pourrez vous abonner par les bureaux de poste, chez votre facteur ou directement par les services de presse des entreprises et institutions.

Une livraison prompte vous sera assurée,

NOUS VOUS PRIONS DE RENOUVELER VOTRE ABONNEMENT POUR L'ANNÉE 1968

NOTE POUR LES AUTEURS

La *Revue Roumaine de Chimie* publie des articles en anglais, français, russe, allemand ou espagnol. Les auteurs sont priés d'envoyer des articles, notes, communications et comptes rendus inédits.

Les manuscrits seront dactylographiés à deux intervalles. Les tableaux seront dactylographiés sur feuilles séparées, de même que la légende des figures. Les diagrammes seront tracés à l'encre de Chine sur papier calque. Les tableaux et les figures seront numérotés par des chiffres arabes, en nombre strictement nécessaire. Prière de ne pas inscrire les mêmes données dans les tableaux et les figures. Les formules chimiques seront incluses dans le texte ; en outre, elles seront transcrites sur des feuilles séparées. L'ordre des références bibliographiques sera celui de leur mention dans le texte ; le nom de l'auteur sera précédé de l'initiale du prénom ; les publications périodiques seront présentées suivant les prescriptions internationales. Les références seront ajoutées à la fin de l'article ; elles paraîtront comme des notes, au bas de la page. Le texte sera précédé d'un résumé, comprenant 15 lignes au maximum.

L'entière responsabilité du contenu des articles appartient aux auteurs. On publie des articles dus aux collaborateurs roumains ou étrangers. Les auteurs recevront 50 tirés à part.

Renouvelez votre abonnement aux publications périodiques parues aux

ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA
RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

- **Revue Roumaine de Biochimie**
- **Studii şi Cercetări de Chimie**
- **Studii şi Cercetări de Biochimie**

PRINTED IN ROMANIA

1967 FEB 2

TRAVAUX PARUS AUX ÉDITIONS DE L'ACADÉMIE DE LA RÉPUBLIQUE SOCIALISTE DE ROUMANIE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale), Ire partie, **Phytochimie**, Ier vol., 1964, 747 p. + 4 annexes + 2 pl., 41 lei ; IIe vol., 1965, 1262 p., 1 pl., 56 lei ; IIIe vol., 1966, 773 p., 35 lei.

V. GHEŢIE et V. MICUŞAN, **Analiza imunochimică. Teorie şi practică** (Analyse immunochimique. Théorie et pratique), 1966, 369 p., 28 lei.

SILVIA IONESCU, **Reacţii chimice induse de radiaţiile ionizante** (Réactions chimiques produites par les radiations ionisantes), 1963, 271 p., 15 lei.

MARIETA NICOLAE, **Fizico-chimia proceselor fotografice** (Physico-chimie des processus photographiques), 1964, 426 p. + 4 pl., 35 lei.

R. PORTOCALĂ et L. POPA, **Acizii ribonucleici celulari şi virali** (Les acides ribonucléiques cellulaires et viraux), 1966, 375 p. + 8 pl., 26 lei.

D. PURDELA et R. VÎLCEANU, **Chimia compuşilor organici ai fosforului şi ai acizilor lui** (La chimie des composés organiques du phosphore et de ses acides), 1965, 540 p., 37 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU, MARGARETA GRIGORAŞ et AGATA CERNĂTESCU-ASANDEI, **Chimia lemnului din R.P.R.** (La chimie du bois en Roumanie), 1964, 239 p. + 6 pl., 27 lei.

CRISTOFOR SIMIONESCU et CLEOPATRA VASILIU-OPREA, **Mecanochimia compuşilor macromoleculari** (La mécanochimie des composés macromoléculaires), 1967, 344 p., 23,50 lei.

À PARAÎTRE

CORNEL BODEA et collab., **Tratat de biochimie vegetală**, Partea I, **Fitochimie** (Traité de biochimie végétale, Ire partie, Phytochimie), IVe vol.

P. SPACU et collab., **Compuşii intermetalici** (Composés intermétalliques).

I. P. „Informaţia" — c. 5996

43426

Lei 12